N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

PARIJS

THESE

PHYSIQUE

de

DOCTEUR INGENIEUR

présentée

à l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

par

Philippe GED

pour obtenir

le titre de Docteur Ingénieur

sujet de la thèse: **Contribution à l'étude du séléniure de zinc pour électroluminescence.**

soutenue le 23 Janvier 1976 devant la commission d'examen composée de:

M. M. BALKANSKI — Président

M. J. BOK
M. J.C. PFISTER
M. M. VOOS
M. J.P. NOBLANC — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0007

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE

PHYSIQUE

de

DOCTEUR INGENIEUR

présentée

à l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

par

Philippe GED

pour obtenir

le titre de Docteur Ingénieur

sujet de la thèse: **Contribution à l'étude du séléniure de zinc pour électroluminescence .**

soutenue le 23 Janvier 1976 devant la commission d'examen composée de:

M. M. BALKANSKI — Président

M. J. BOK
M. J.C. PFISTER
M. M. VOOS
M. J.P. NOBLANC — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens d'abord à remercier Messieurs Balkanski, Bok et Pfister, Professeurs d'Université, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Dondoux et Monsieur Julier, qui lui a succédé à la direction du Centre National d'Etudes des Télécommunications, ainsi que Monsieur Bernard et Monsieur Reyssat, successivement chargés du groupement Physique Electronique et Composants, de m'avoir donné toutes facilités pour mener à bien ce travail.

Michel Veos, conseiller scientifique au C.N.E.T., m'a permis, grâce à sa lecture attentive et ses critiques, de rédiger un ensemble que j'espère ainsi plus cohérent. Je l'en remercie vivement.

Je ne saurais en quelques lignes rendre compte de ce que je dois à Jean-Pierre Noblanc. Après m'avoir accueilli dans son groupe, il a su me donner une formation de chercheur, plus à même de mener à bien une étude, avec ce que cela comporte de rigueur, de patience et de ténacité. L'intérêt qu'il a porté à ce travail, la discussion des expériences envisagées, la lecture détaillée de mon manuscrit ont été pour moi, une source continuelle de critiques indispensables.

Je ne saurais assez remercier Jean Claude Bouley qui par son efficacité, son entière disponibilité a permis de donner vie et originalité à une équipe encore débutante. Sa capacité

de travail, sa connaissance des semiconducteurs, sa participation active aux expériences ont permis la mise au point de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à Alain Herman pour une grande partie des résultats expérimentaux sans lesquels cette thèse n'aurait pas de sens.

Je tiens aussi à remercier Pierre Hénoc, Pierre Blanconnier, Annie Claire Papadopoulo et Gilbert Jacottin pour leur entière disponibilité dans la préparation et le traitement des monocristaux.

Merci aussi à tous mes amis du groupe O.P.A. ; le cadre de travail qu'ils ont su créer restera un de mes meilleurs souvenir. En particulier j'exprime ma reconnaissance à Robert Guglielmi pour la fourniture du laser nécessaire à mes expériences.

Mes remerciements vont aussi à l'atelier de polissage de Monsieur Bertrand ainsi qu'à celui de mécanique, supervisé par Monsieur Watté, en particulier pour la patience avec laquelle les plans que j'ai fournis ont été examinés.

Merci encore à l'atelier de reprographie et de dessin de Monsieur Wyssman pour la diligence et la qualité de leurs travaux.

J'aimerai terminer cette page en faisant honneur au travail conidérable qu'a constitué la frappe de mon manuscrit et des corrections qui y ont été apportées. Nicole Surget et Régine Labat s'y sont employées avec un soin et une rapidité pour lesquels je tiens à leur faire part de ma très vive reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - METHODES DE CARACTERISATION

I.1 - Pureté et qualité cristalline 1

I.1.1 - Pureté 1
I.1.2 - Qualité cristalline 1

I.2 - Mesures électriques 2

I.2.1 - Mobilité et concentration de porteurs libres 2
I.2.1.1 Mesure de la résistance carrée 3
I.2.1.2 Mesure de la constante de Hall 4
I.2.1.3 Mesures en fonction de l'épaisseur 5

I.2.2 - Caractéristique capacité-tension 6
I.2.2.1 Théorie 6
I.2.2.2 Méthodes pratiques utilisées 9

I.2.3 - Méthodes et dispositifs expérimentaux 11
I.2.3.1 Prise de contacts 11
I.2.3.2 Décapages pour mesures en épaisseur 12
I.2.3.3 Cryostats à température variable 12
I.2.3.4 Réalisation pratique des jonctions métal-semiconducteur 15

I.3 - Méthodes de caractérisation optique 15

I.3.1 - Photoluminescence 16
I.3.2 - Electroluminescence 17

CHAPITRE II - CRISTALLOGENESE 19

II.1 - Problèmes liés à la croissance de ZnSe cristallin 19

II.1.1 - Transport avec agent vecteur 20
II.1.2 - Techniques de croissance par transport sous agent vecteur 20

II.2 - Caractéristiques des cristaux obtenus 21

II.2.1 - Pureté chimique 21
II.2.2 - Qualité cristalline 22
II.2.2.1 Croissance polycristalline 22
II.2.2.2 Plan de mâcle 22

II.2.3 - Photoluminescence des cristaux obtenus 25
II.2.3.1 Spectre à 77 K 25
II.2.3.2 Spectre à 4,2 K 26

CHAPITRE III - PHENOMENES LIES AUX PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES 29

III.1 - Introduction 29

III.2 - Etude thermodynamique d'une diffusion en phase vapeur 30

III.2.1 - Eléments en présence 30
III.2.2 - Equilibres thermodynamiques 31
III.2.3 - Equilibres électriques dans le cristal 32
III.2.4 - Résolution du système 35
III.2.5 - Cinétique de réaction. Trempe 36
III.2.6 - Résultats 37
III.2.6.1 Aspect qualitatif 37
III.2.6.2 Aspect quantitatif 38

III.3 - Résultats expérimentaux sur des plaquettes de ZnSe diffusées à haute température 42

III.3.1 - Mesures électriques - Comparaison avec les résultats précédents 42
III.3.2 - Etude en luminescence de ZnSe diffusé à haute température 44
III.3.3 - Conclusion sur la diffusion haute température 48

III.4 - Diffusion basse température 48

III.4.1 - Qualité des échantillons diffusés 48
III.4.1.1 Etat de surface 48
III.4.1.2 Orientation cristalline 50
III.4.1.3 Composition de la solution de gallium 50
III.4.2 - Luminescence des échantillons diffusés gallium 52
III.4.2.1 Température ambiante 54
III.4.2.2 Température de l'azote liquide 54
III.4.2.3 Température de l'hélium liquide 54
III.4.2.4 Evolution en fonction de la température 57
III.4.3 - Mesures électriques 59

CHAPITRE IV - CONCEPTION DU DISPOSITIF 63

IV.1 - Structure métal-semiconducteur 64

IV.1.1 - Description 64
IV.1.2 - Etude expérimentale 66

IV.2 - Structure métal-isolant-semiconducteur 69

IV.2.1 - Description 70
IV.2.1.1 Caractéristique I-V 70
IV.2.1.2 Caractéristique C-V 72
IV.2.2 - Etude expérimentale 74
IV.2.2.1 Mesures électriques 74
IV.2.2.2 Caractérisation optique 76

CONCLUSION 81

I N T R O D U C T I O N

Le but de ce mémoire est de présenter le travail effectué sur le séléniure de zinc (ZnSe) avec comme objectif la fabrication d'un dispositif électroluminescent bleu.

L'évolution des composants à semiconducteurs s'est orientée, en particulier, vers les composants dits optoélectroniques permettant la transformation directe énergie électrique-énergie lumineuse (dans les deux sens). Actuellement, on trouve des détecteurs de rayonnement à base de silicium ainsi que des émetteurs à des longueurs d'onde plus faibles à base de semiconducteurs composés tels que l'arséniure de gallium (GaAs), le phosphure de gallium (GaP) et des composés mixtes tels que $Ga_{1-x}Al_xAs$ ou $GaAs_xP_{1-x}$. Ces émetteurs de lumière couvrent la gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge au vert (8700 Å à 5600 Å). Ils utilisent tous une jonction p-n.

L'étude de ZnSe reprend le travail qui avait commencé il y a une quinzaine d'années sur ce que l'on appelait les "phosphores" et qui a essentiellement permis le développement de poudres luminescentes (écran d'oscilloscopes, etc...). Cette étude se différencie de celle des poudres en ce sens que le matériau de départ est cristallin (quelques cm^3) et prolonge celle ayant abouti aux émetteurs rouge, jaune ou vert en utilisant un matériau de bande interdite plus importante ; elle est similaire a celle menee sur d'autres composés II-VI comme ZnTe. Pour pouvoir profiter des progrès réalisés sur le GaAs et le GaP, nous avons choisi un matériau où la luminescence bleue correspond à des transitions intrinsèques par opposition à des semiconducteurs comme GaN ou ZnS où elle est due à des recombinaisons sur des niveaux profonds.

Le séléniure de zinc est un matériau de couleur jaune à température ambiante, d'indice 2,94, il présente une rigidité mécanique assez faible et se raye facilement. C'est un semiconducteur direct, de hauteur de bande interdite 2,7 eV à température ambiante.

Le problème que l'on se pose consiste à optimiser les propriétés électriques et optiques d'un matériau, c'est-à-dire que partant d'échantillons qui, bruts de croissance, sont de type n et très résistants, il faut contrôler le dopage (diffusion) pour obtenir des échantillons de résistivité faible, de bonne mobilité et dont l'émission lumineuse à température ambiante, dans des conditions d'excitation faibles (photoluminescence) et comparables à celles de l'électroluminescence, correspond à des transitions de bord de bande (dans le bleu).

En commençant par la cristallogenèse pour terminer par la définition du dispositif électroluminescent, on peut dégager un certain nombre de difficultés : les unes d'un caractère assez général, les autres plus particulières au ZnSe.

Cristallogenèse - La plupart des composés II-VI présente un point de fusion dont la température est assez élevée. D'autre part, à cette température, la pression de dissociation du composé n'est pas toujours négligeable. La température de fusion du ZnSe (1520°C) étant très voisine de la température de dévitrification de la silice, la croissance de monocristaux à partir de ZnSe liquide présente des difficultés technologiques importantes. On préfère de beaucoup employer une méthode de transport en phase vapeur, soit par l'intermédiaire de réactions chimiques, soit directement en mettant en présence le zinc et le sélénium sous forme gazeuse. La vitesse de croissance en phase vapeur est toutefois plus faible qu'en phase liquide et les monocristaux obtenus sont de dimensions plus modestes. D'autre part, l'épitaxie de ZnSe en phase liquide nécessiterait un appareillage sous pression et l'épitaxie gazeuse en est encore à ses débuts.

Un point important pour la qualité des cristaux de ZnSe est l'existence de deux types de structures cristallines d'énergie voisine : cubique (sphalérite) ou hexagonale (wurtzite). Les monocristaux peuvent donc présenter assez facilement des fautes d'empilement ou des plans de mâcles.

Propriétés optiques - Pour obtenir une électroluminescence bleue avec ZnSe, il est indispensable de faire intervenir des transitions dont l'énergie est voisine de celle de la bande interdite : transitions intrinsèques ou sur des niveaux proches de la bande de conduction ou de la bande de valence. Or, dans ce type de composé, les impuretés servant à doper le matériau peuvent former des complexes extrêmement actifs. Ces complexes sont la cause, dans ZnSe, de larges bandes de luminescence rouge ou verte dite self-activée (c'est ce type de centre qui a été utilisé pour l'obtention de poudres phosphorescentes à base de ZnS par exemple). Il faut donc maîtriser les conditions de dopage du matériau pour mettre en évidence une luminescence bleue.

Un autre point important à relever est la réabsorption de la luminescence émise par le matériau. En utilisant des recombinaisons en bord de bande dans un matériau, il faut s'attendre à une réabsorption importante de la luminescence émise.

Propriétés électriques - Le dopage de ZnSe, s'il est fait sans précautions particulières, donne un cristal de résistivité élevée et compensé par les lacunes de matériau. En effet, l'énergie de création d'une paire électron-trou, c'est-à-dire la hauteur de bande interdite est du même ordre de grandeur que l'énergie de création des lacunes. Il est alors à peu près équivalent pour le cristal d'avoir des électrons dans la bande de conduction ou piégés sur les lacunes ionisées jouant le rôle d'accepteur. Les conditions de dopage vont donc être très critiques pour les propriétés électriques du matériau.

Conception du dispositif - Tous les émetteurs de lumière actuellement développés fonctionnent à partir de jonctions p-n. Or, jusqu'à maintenant ZnSe, mise à part la méthode tout récemment décrite par Robinson [1] n'a pu être obtenu conducteur de type p par des méthodes de dopage dites d'équilibre (par opposition à l'implantation par exemple). Il n'y a pas de raison vraiment convaincante pour expliquer ce point, toutefois nous avons choisi un dispositif autre qu'une jonction p-n pour assurer l'injection de porteurs minoritaires donc l'électroluminescence.

Ces quelques problèmes ont constitué [2-3-4] et constituent toujours les points importants de l'étude de ZnSe en vue d'obtenir un dispositif électroluminescent bleu. Ces points sont successivement abordés dans ce mémoire, on y décrira les solutions qui y ont été apportées, les résultats obtenus et les conclusions qu'il faut en tirer. Auparavant, nous décrirons les méthodes de caractérisation utilisées pour mettre en évidence les propriétés du matériau.

C H A P I T R E I

- METHODES DE CARACTERISATION -

I.1 - PURETE ET QUALITE CRISTALLINE

I.1.1 - Pureté

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour évaluer la pureté d'un matériau. Ces analyses ont été faites au CNET, département CCM.

Spectrométrie d'émission : analyse de poudre ou de matériau massif, par étude spectrographique d'un arc électrique ou d'étincelles. Cette méthode permet de déterminer la concentration moyenne en impuretés dans un échantillon. La précision obtenue dépend de la nature de l'impureté et est en moyenne de l'ordre de 5 ppm.

Spectrométrie d'absorption : étude du spectre d'absorption de la vapeur d'un solution contenant le corps à étudier. La précision peut atteindre 5 ppb.

Microsonde électronique : analyse quantitative par étude d'un faisceau de rayons X émis par un matériau. On peut ainsi déterminer la composition locale d'un échantillon. La surface d'analyse a un diamètre d'environ 1 µ ; la précision obtenue est de l'ordre de 500 ppm. De plus cette précision dépend fortement de la matrice dans laquelle se trouve l'élément à détecter.

Analyse radiochimique : analyse quantitative d'impuretés radioactives volontairement introduites dans le matériau. On peut atteindre une précision de 1 ppm.

I.1.2.- Qualité cristalline

La qualité cristalline fait intervenir plusieurs modes d'observation suivant la nature et la taille des défauts à détecter.

Joints de grain, plan de mâcle : un polissage mécanique suivi d'une attaque par une solution de brome dans le méthanol permet de mettre en évidence des figures d'attaques différentes suivant l'orientation des grains. On peut alors observer ces défauts à l'aide d'un microscope métallographique muni d'un dispositif à contraste interférentiel. Une observation plus fine peut aussi être faite au microscope électronique à balayage.

Qualité du réseau cristallin : par diffraction électronique, on obtient une image du réseau réciproque de celui de l'échantillon étudié. On peut ainsi connaître l'état cristallin d'une surface ou d'une lame mince. Cette méthode permet de caractériser, en réflexion, une surface de l'ordre de 5 mm^2.

I.2 - MESURES ELECTRIQUES

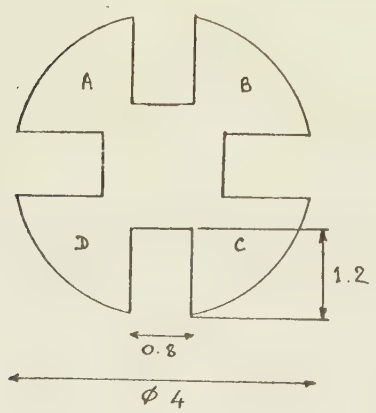
Les mesures électriques comportent deux parties : étude, en fonction de la température ou de l'épaisseur, de la mobilité et de la concentration de porteurs libres et relevé de caractéristiques capacité - tension. Après une discussion sur les aspects théoriques des méthodes utilisées, on décrira les modalités expérimentales utilisées.

I.2.1 - Mobilité et concentration de porteurs libres

La méthode utilisée est celle de Van der Pauw [5]. Elle permet de mesurer la résistance carrée d'un échantillon et sa constante de Hall. La seule valeur géométrique nécessaire à la détermination de la mobilité de Hall μ_H et de la concentration de porteurs est l'épaisseur de l'échantillon. De plus, cette méthode ne nécessite que quatre contacts sur l'échantillon à mesurer.

Les échantillons à étudier sont découpés sous forme de "trèfles" (Fig. I.1) par sablage à travers un masque métallique collé à la cire.

Ce masque est un cercle de 4 mm de diamètre comportant 4 saignées radiales qui délimitent ainsi 5 zones. Les 4 extérieures permettent de prendre des contacts, la 5e zone, au centre, est la partie de l'échantillon dont on mesure les caractéristiques.



Cette forme permet de négliger la surface des contacts et de considérer qu'ils sont à la périphérie de la zone à mesurer.

Figure I.1 - Forme de "trefle" pour la mesure Van der Pauw

I.2.1.1 - Mesure de la résistance carrée

Avec Van der Pauw, on peut considérer les résistances obtenues en faisant les rapports :

$$\frac{V_{AB}}{I_{CD}} = R_1 \qquad \frac{V_{BC}}{I_{AD}} = R_2$$

$$\frac{V_{CD}}{I_{AB}} = R'_1 \qquad \frac{V_{AD}}{I_{BC}} = R'_2$$

Le trêfle pouvant être considéré comme un quadripôle électrique passif et linéaire, s'il n'y a pas de barrière de potentiel entre les contacts et le semiconducteur, on peut alors écrire :

$$R_1 = R'_1 \qquad R_2 = R'_2$$

Cette condition de linéarité peut être vérifiée en inversant le sens du courant pour chaque mesure. Il faut donc huit mesures de résistance, permettant de vérifier

d'une part, l'ohmicité des contacts

d'autre part, la symétrie des contacts, c'est-à-dire la justification des calculs qui suivent.

Une transformation conforme permet, si le matériau est homogène, de transformer la géométrie de l'échantillon en un cas particulier où les quatre contacts sont alignés sur le bord d'une plaque semi infinie. Cette transformation conserve la nature des lignes de champ et de courant dans l'échantillon. Ainsi la relation trouvée [5] dans le cas de la plaque semi-infinie :

$$e^{-\pi R_1 \frac{d}{\rho}} + e^{-\pi R_2 \frac{d}{\rho}} = 1 \qquad (I.1)$$

où ρ est la résistivité de l'échantillon et d son épaisseur,

est valable pour une géométrie différente.

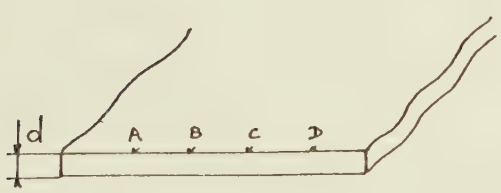


Figure I.2

On peut d'ailleurs remarquer que $\frac{\rho}{d}$ est la résistance carrée de l'échantillon (résistance d'une plaque carrée d'épaisseur d).

Cette relation peut s'écrire sous la forme $\frac{\rho}{d} = \frac{R_1 + R_2}{f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$ (I.2)

$f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ est une fonction qui ne dépend que du rapport $\frac{R_1}{R_2}$ et qui vérifie l'équation implicite : $e^{\frac{\pi f}{2}} = 2\ \mathrm{Ch}\left[\frac{\pi f}{2}\ \frac{R_1/R_2 - 1}{R_1/R_2 + 1}\right]$ (I.3)

Cette forme est légèrement différente de celle de Van der Pauw, mais est plus facile à utiliser numériquement. On peut remarquer par ailleurs que l'expression est symétrique en R_1 et R_2.

Pratiquement la mesure de $\frac{\rho}{d}$ s'effectue en faisant la moyenne des 4 résistances du type R_1, la moyenne des 4 résistances du type R_2 et en appliquant la formule (I.2). D'autre part, si le matériau est homogène on doit avoir $R_1 = R_2$. La fonction f a donc été tabulée pour des valeurs du rapport R_1/R_2 variant entre 1 et 5. En effet, si le rapport R_1/R_2 est très différent de 1, la mesure doit être utilisée avec précaution puisque cela prouve la non homogénéité de l'échantillon donc la non validité des calculs précédents.

La symétrie des trêfles obtenue par sablage a été testée avec des couches épitaxiales de GaP (provenance RTC). Les huit valeurs de résistances nécessaires à la mesure de résistivité Van der Pauw sont égales à mieux que 10^{-3} (erreur relative).

I.2.1.2 - Mesure de la constante de Hall

Si maintenant, on considère un courant I_{BD}, la variation de V_{AC} lorsque l'on applique un champ magnétique B de direction perpendiculaire au plan de l'échantillon est une tension de Hall V_H proportionnelle au champ magnétique et au courant I_{BD}.

$V_H = R_H\ B\ I_{BD}$ $\qquad$ R_H constante de Hall

Pratiquement, on mesure les résistances

$\frac{V_{AC}}{I_{BD}}$ et $\frac{V_{BD}}{I_{AC}}$ pour les deux sens de courant et pour les deux sens du champ magnétique.

L'inversion du sens du courant permet d'annuler un certain nombre d'effets dûs à la circulation d'électrons dans un champ électrique, magnétique et éventuellement dans un gradient de température. L'inversion du sens du champ magnétique permet d'une part de tenir compte des effets ci-dessus et d'autre part de diviser par deux l'erreur sur V_H. Ceci s'avère très intéressant pour des faibles variations des tensions mesurées avec le champ magnétique.

On mesure donc huit résistances.

La différence entre les valeurs mesurées pour les deux sens du champ donne le double du rapport V_H/I ; il y a quatre différences de ce type (I représente I_{BD} ou I_{AC}).

La moitié de la moyenne entre ces quatre différences donne la valeur de V_H/I donc de $R_H = \frac{1}{B}\frac{V_H}{I}$.

Cette mesure permet de calculer la mobilité de Hall $\mu_H = \frac{d}{\rho} R_H$ et la densité de porteurs libres $n = \frac{1}{\rho\ e\ \mu}$ (e charge de l'électron) si on suppose que la mobilité de Hall μ_H est peu différente de la mobilité de diffusion μ.

I.2.1.3 - Mesures en fonction de l'épaisseur

La méthode précédemment décrite suppose un échantillon homogène en épaisseur, ce qui n'est pas le cas des échantillons diffusés utilisés par la suite. On peut l'adapter en faisant une série de mesures de la résistance carée et de la constante de Hall, chacune étant faite après avoir diminué par décapage chimique l'épaisseur de l'échantillon. On peut alors calculer la résistivité dans chacune des couches.

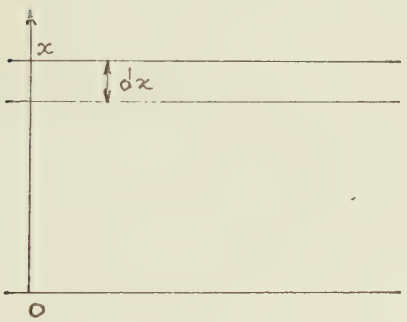


Figure I.3

Soit r(x) la résistance carrée en fonction de la profondeur x dans l'échantillon.

Si on suppose : un échantillon homogène dans deux dimensions, des lignes de courants parallèles à la surface, c'est-à-dire perpendiculaires à l'axe Ox, on peut considérer l'échantillon comme un empilement de couches formant un ensemble de résistances montées en parallèles.

On peut poser

$\gamma(x) = \frac{1}{r(x)}$ que l'on peut appeler conductance carrée à la distance x de la surface

$\sigma(x) = \frac{1}{\rho(x)}$ qui représente la conductibilité de l'échantillon à la distance x de la surface

Si on enlève une couche d'épaisseur dx, la variation $d\gamma$ peut s'écrire :

$$d\gamma = \sigma\ dx \text{ (on a enlevé une résistance en parallèle)} \qquad (I.4)$$

Ce qui permet d'obtenir $\sigma(x) = \frac{d\gamma}{dx}$ (I.5)

ou encore $\rho(x) = \frac{dx}{d(\frac{1}{r})}$

On obtient donc la résistivité d'une couche d'épaisseur dx supposée homogène en faisant le rapport de cette épaisseur avec la variation de conductance carrée de l'échantillon lorsque l'on décape cette couche.

Ce calcul est extrêmement simple car on a considéré l'échantillon comme formé de résistances montées en parallèle. Pour la mesure de Hall, le problème se complique car les générateurs de tension de Hall sont placés en

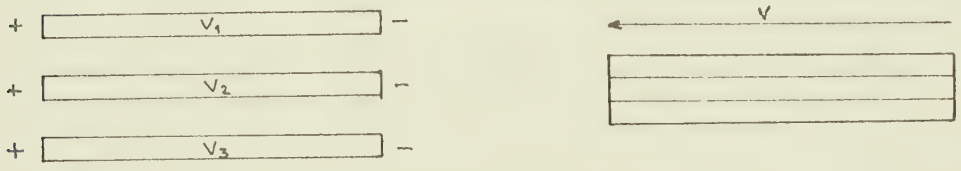


Figure I.4

parallèle (fig. I.4). C'est-à-dire que si sur la première couche, supposée isolée, on mesurait une tension de Hall v_1, sur la deuxième v_2, et ainsi de suite, sur l'ensemble des couches on mesure une tension v moyenne de $v_1, v_2, \ldots$ cette moyenne dépendant en particulier des résistivités des diverses couches. Ainsi, par exemple, si la couche n° 3, pour une résistivité similaire à celle des couches 1 et 2, présente une mobilité beaucoup plus grande, en présence d'un champ magnétique on ne peut pas alors supposer les lignes de courants parallèles aux couches et il n'est pas possible de calculer simplement les mobilités dans l'échantillon à partir des variations de la constante de Hall. En pratique, si les valeurs successives du rapport $\frac{x\ R_H}{\rho\ (x)}$ sont voisines, on peut supposer la mobilité constante dans l'échantillon et égale à ce rapport, sinon il faut revenir à l'équation de transport de Boltzmann [6] pour calculer la mobilité réelle des couches successives.

I.2.2 - Caractéristique capacité-tension

I.2.2.1 - Théorie

L'étude de ces caractéristiques permet de préciser l'évolution, en fonction de la distance à l'interface métal-semiconducteur, de la différence $(N_D^+ - N_A^-)$ des concentrations des donneurs ionisés et des accepteurs ionisés. Par la suite, on considère un semiconducteur de type n. Pour ce faire, on mesure la capacité d'une jonction métal-semiconducteur en fonction de la tension de polarisation inverse qui lui est appliquée.

Quand on polarise une jonction métal-semiconducteur en inverse, les électrons du semiconducteur désertent une région dépendant de la tension de polarisation. Dans cette région la variation de la charge créée par les donneurs ionisés avec la tension est équivalente à une capacité

$$C = \frac{\partial Q_{SC}}{\partial V} .$$

Si on suppose avec Sze [7] une jonction métal-semiconducteur

- sans état d'interface
- où le semiconducteur est dopé de manière homogène

l'équation de Poisson dans le semiconducteur s'intègre en définissant une zone complètement désertée de porteurs libres et de profondeur w (Fig. I.5). La densité de charges est donc $N_D^+ - N_A^-$ dans cette zone, et nulle ailleurs.

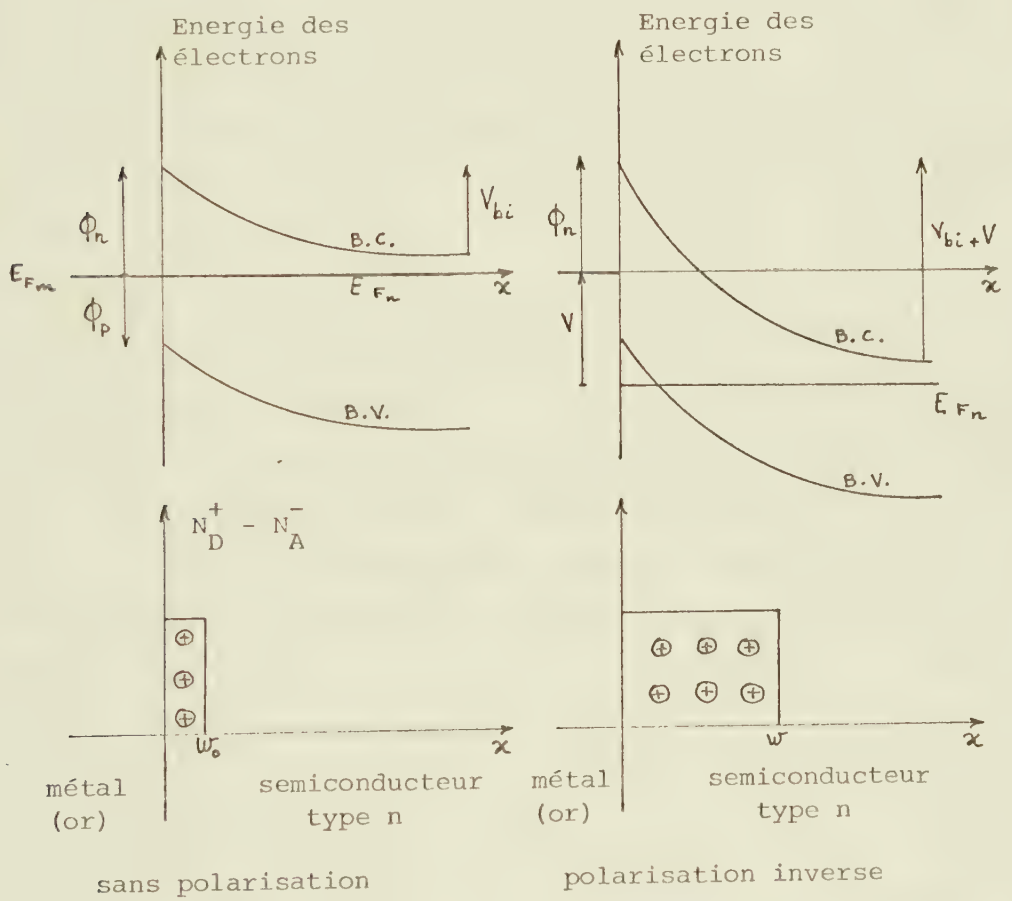


Figure I.5 - Jonction métal-semiconducteur

- ϕ_n hauteur de barrière pour les électrons à l'interface métal-semiconducteur
- ϕ_p hauteur de barrière pour les trous à l'interface métal-semiconducteur
- V_{bi} potentiel de diffusion dans le semiconducteur
- V tension de polarisation
- E_{Fm} niveau de Fermi du métal
- E_{Fn} niveau de Fermi du semiconducteur.

On peut alors écrire :

$$w = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon_s}{e(N_D^+ - N_A^-)}\,(V_{bi}+V)} \qquad \text{profondeur de zone désertée}$$

$$\frac{Q_{SC}}{S} = e(N_D^+ - N_A^-)\,w \qquad \text{charge d'espace par unité de surface}$$

$$V(x) = \frac{e(N_D^+ - N_A^-)}{S\,\varepsilon_s}\left(wx - \frac{x^2}{2}\right) - \phi_n \qquad \text{profil des niveaux d'énergie}$$

$$\frac{C}{S} = \frac{\partial Q_{SC}}{S\,\partial V} = \frac{\varepsilon_S}{Sw} = \sqrt{\frac{e\varepsilon_s}{2}\,\frac{(N_D^+ - N_A^-)}{V_{bi}+V}} \qquad \text{capacité de la zone désertée par unité de surface} \qquad (I.8)$$

Ce qui donne

$$N_D^+ - N_A^- = \frac{2}{e\,\varepsilon_s S^2}\,\frac{dv}{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}$$

- ε_s constante diélectrique du semiconducteur
- e charge de l'électron
- N_D^+ densité de donneurs ionisés dans le semiconducteur
- N_A^- densité d'accepteurs ionisés dans le semiconducteur
- V_{bi} potentiel de diffusion dans le semiconducteur
- V tension de polarisation (positive pour une polarisation inverse
- S surface de la jonction.

On peut remarquer que ce calcul est fait en considérant une structure qui n'est pas neutre électriquement à l'équilibre. En effet, pour une tension de polarisation nulle, il existe une zone désertée donc une charge d'espace. Pour être rigoureux, il faudrait considérer dans le métal une zone désertée similaire à celle du semiconducteur. Or si on appelle N_M la densité de charge et w_M la zone désertée dans le métal, N_M est de l'ordre de $6.10^{22}\,cm^{-3}$ (pour l'or par exemple).

L'équilibre électrique suppose $N_M w_M = (N_D^+ - N_A^-) w$. Si on prend $N_D^+ - N_A^- = 10^{18}$ cm^{-3}, la zone désertée est donc 10^4 fois plus étroite dans le métal que dans le semiconducteur ce qui n'a pas beaucoup de sens physique ($w_M \simeq 0{,}3$ Å). Le calcul complet, d'ailleurs ne modifie pas les valeurs de w et de C.

Un autre point dont il n'est pas tenu compte ici est la charge d'espace due aux états d'interface. La capacité qui en résulte n'est pas négligeable, mais elle n'est pas calculable aisément.

Un dernier point que l'on peut soulever est l'hypothèse très restrictive faite en supposant la densité de donneurs constante avec la profondeur. Théoriquement ce type de mesure ne devrait permettre que de vérifier si la densité de donneurs ionisés dans un semiconducteur est constante et dans ce cas seulement de la calculer. En fait si la courbe $V = f\left(\frac{1}{C^2}\right)$ ne s'écarte pas trop de la forme rectiligne théorique, on peut calculer un ordre de grandeur de N_D en fonction de l'épaisseur désertée.

Par ailleurs, ce type de mesure permet de calculer les hauteurs de barrière ϕ_n et V_{bi} et de les corréler éventuellement au travail de sortie du métal [8].

I.2.2.2 - Méthodes pratiques utilisées

Deux types de mesures de capacité ont été envisagées. La première utilise un pont de mesure type Boonton travaillant à une fréquence fixe de 100 kHz. Les mesures sont faites point par point. On peut aussi envisager une mesure directe de capacité à l'aide d'une détection synchrone [9].

La diode polarisée en inverse peut être assimilée à une conductance et une capacité en parallèle. Si on applique une tension alternative de faible amplitude sur cette diode, le courant qui y circule comporte trois composantes, la première en phase avec la tension alternative et proportionnelle à la conductance de la jonction, la deuxième en quadrature de phase et proportionnelle à la capacité de la jonction, la troisième est proportionnelle à $\frac{dC}{dv}$.

$$i = G\,v + \frac{d(Cv)}{dt} = G\,v + j\,\omega\,Cv + j\,\omega\,v^2\,\frac{dC}{dv} \quad \text{(notation complexe)}$$

Cette méthode permet de mesurer à la fois la conductance et la capacité, de plus il est possible de travailler à fréquence variable (10 Hz - 150 kHz). Pratiquement, à une tension lentement variable jouant le rôle de tension de polarisation, on superpose une faible tension alternative ce qui permet d'obtenir directement sur un enregistreur X - Y les courbes $C = f(V)$ et $G = f(V)$.

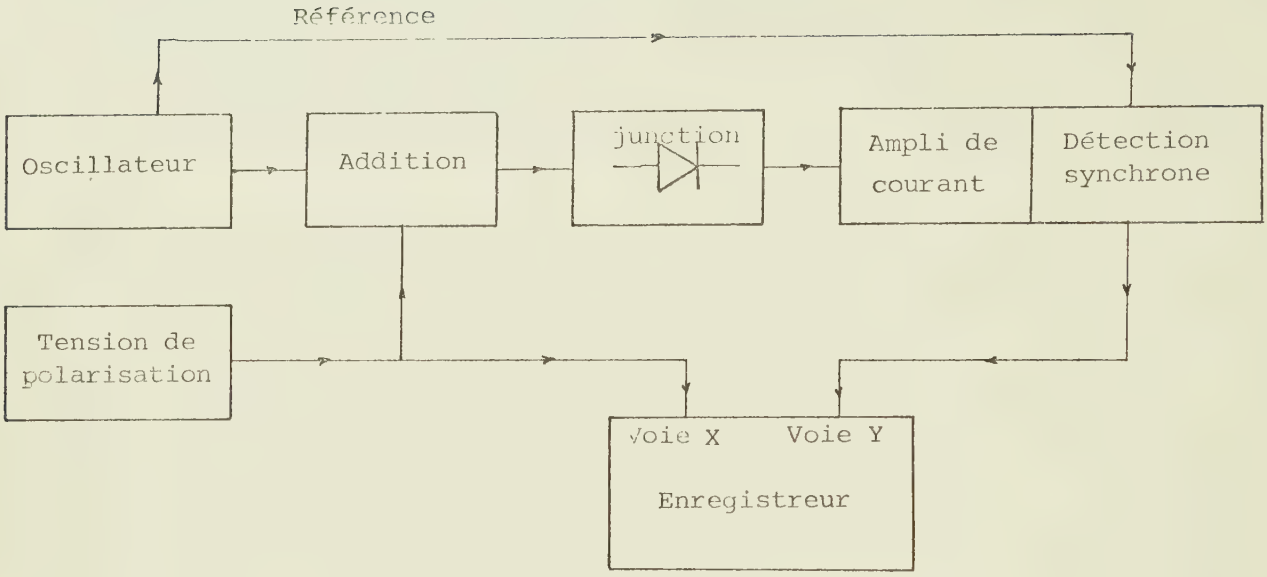


Figure I.6 - Schéma de principe de mesures C = f(V) et G = f(V).

Un autre avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir la courbe $\frac{dC}{dV} = f(V)$ qui souligne les accidents de la courbe C = f(V)

Si on applique à la jonction une tension de la forme

$$v = v_1 \sin(\omega_1 t + \phi) + v_2 \sin \omega_2 t$$

$$\omega_1 << \omega_2$$

$$v_1 >> v_2$$

avec $v_1 \sin(\omega_1 t + \phi)$ tension de polarisation de fréquence basse (10^{-1} à 10^{-2} Hz)

$v_2 \sin \omega_2 t$ tension de mesure à fréquence variable de 10 Hz à 150 kHz

L'intensité qui circule dans le circuit équivalent à la jonction peut s'écrire :

$$i = G v_1 \sin(\omega_1 t + \phi) + C v_1 \omega_1 \cos(\omega_1 t + \phi)$$

$$+ \frac{G v_2 \sin \omega_2 t}{} + \frac{C v_2 \omega_2 \cos \omega_2 t}{}$$

$$+ \frac{dC}{dv} \frac{v_1^2}{2} \omega_1 \sin 2(\omega_1 t + \phi)$$

$$+ \frac{dC}{dv} \frac{v_2^2}{2} \omega_2 \sin 2 \omega_2 t$$

$$+ \frac{dC}{dv} v_1 v_2 (\omega_1 + \omega_2) \sin [(\omega_2 + \omega_1) t + \phi]$$

$$- \frac{dC}{dv} v_1 v_2 (\omega_2 - \omega_1) \sin [(\omega_2 - \omega_1) t - \phi]$$

En détectant à la fréquence ω_2, on peut mesurer en phase avec la référence la conductance G et en quadrature la capacité C de la jonction. En détectant à la fréquence $2\omega_2$, on a en phase, avec la tension de mesure, un signal proportionnel à la dérivée $\frac{dC}{dV}$. On peut toutefois remarquer la présence de deux termes pouvant amener des erreurs sur la mesure à la fréquence ω_2 et qu'il convient d'éliminer en réduisant la bande passante du détecteur synchrone à une valeur inférieure à $2\omega_1$. De plus, si on veut étudier $\frac{dc}{dv}$, il faut employer un oscillateur de fréquence ω_2 n'introduisant pas d'harmoniques de fréquence $2\omega_2$.

I.2.3 - Méthodes et dispositifs expérimentaux

I.2.3.1 - Prise de contacts ohmiques

Sur ZnSe les contacts sont pris par alliage. La surface est d'abord débarassée de sa couche d'oxyde superficielle (ZnO) par décapage dans une solution de soude concentrée et chaude (100°C) pendant deux à trois minutes. Pour une solution de soude concentrée (60 % en masse) à 95°C, on met en évidence, à la balance, une perte de masse très rapide d'environ 1 % et qui doit correspondre à la disparition de la couche de ZnO superficielle.

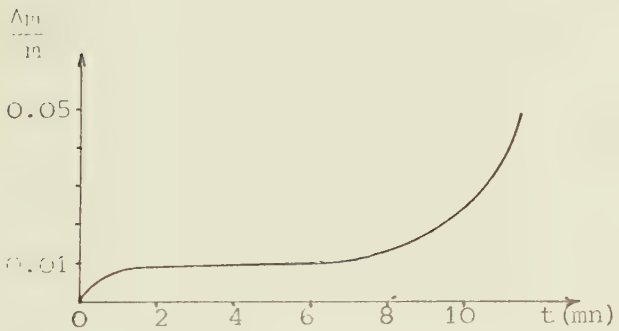


Figure I.7 - Attaque de ZnSe par la soude en fonction du temps.

Ensuite l'attaque s'arrête et ne se poursuit qu'après un temps d'environ 10 mn où elle devient extrêmement rapide et irrégulière. Il s'agit alors d'attaque du ZnSe.
Après rinçage à l'eau désionisée et à l'alcool méthylique on dépose sur l'échantillon, toujours recouvert d'une couche d'alcool, des billes d'alliage indium - mercure (60 % en poids d'indium). Ces billes sont légèrement écrasées pour assurer un bon contact sur le ZnSe. L'échantillon, muni de ces billes, est ensuite porté à 300°C sous atmosphère d'hydrogène. L'hydrogène permet d'éviter l'oxydation du ZnSe ; le mercure permet un bon mouillage du métal sur le ZnSe. Ce mouillage est indispensable pour assurer des contacts ohmiques. En effet, d'après Kaufmann et al [10] la formation du contact se fait par dissolution du ZnSe dans l'indium, il se forme alors une pellicule jaune à la surface des contacts, puis au refroidissement il y aurait formation d'un composé (et non diffusion d'indium) à base d'In et de Se assurant l'ohmicité des contacts. Un bon mouillage est donc indispensable puisque la surface de ZnSe participant à la dissolution doit être la plus grande possible. L'alliage In - Hg

fondant à basse température (< 120°C) les contacts sont repris au fer à souder.

I.2.3.2 - Décapages pour mesures en épaisseur

La source d'attaque employée est une solution de brome-méthanol à 0,3 % de brome (en volume).

Après masquage des contacts à la picéine, le trèfle est trempé dans le décapant en même temps qu'un échantillon témoin de même orientation cristalline.

Le témoin est masqué sur une face. Il suffit de mesurer la variation relative de masse pour en déduire la variation d'épaisseur du trèfle. Il est toutefois nécessaire de prendre un témoin dont la surface est grande par rapport à son épaisseur pour pouvoir négliger l'attaque sur les côtés. Après décapage au brome-méthanol, il reste une couche rouge-orangé sur la surface de l'échantillon. Cette couche est décapée dans une solution de soude concentrée et portée à 65°C.

On obtient ainsi des variations d'épaisseur dont la précision est de l'ordre de 0,05 µ.

I.2.3.3 - Cryostats à température variable

Deux types de cryostats ont été mis en oeuvre :
le premier fabriqué à l'atelier de mécanique a une gamme de température allant de 500 K à 80 K, le deuxième est un cryostat Air Liquide fonctionnant entre 300 K et 4,2 K.

Description du cryostat 80 - 500 K

C'est un cryostat à refroidissement par conduction (Fig. I.8). Il comporte un réservoir à azote liquide dont le fond, en cuivre, est en contact avec un porte-échantillon en cuivre. Le porte-échantillon comporte une masse cylindrique sur laquelle est brasé un enroulement (Thermocoax Sodern) permettant de chauffer le porte-échantillon. On peut ainsi atteindre toutes les températures entre l'ambiante et l'azote. L'échantillon est collé à la graisse à vide sur une plaque d'oxyde de beryllium pour assurer un bon contact thermique entre le trèfle et le porte-échantillon. On peut assurer une régulation de température (régulateur ATNE) de l'ensemble ; la précision obtenue est supérieure à 0,05 K. La pression dans l'enceinte sous vide est maintenue à 8.10^{-7} torr par une pompe à diffusion d'huile placée immédiatement sous le cryostat.

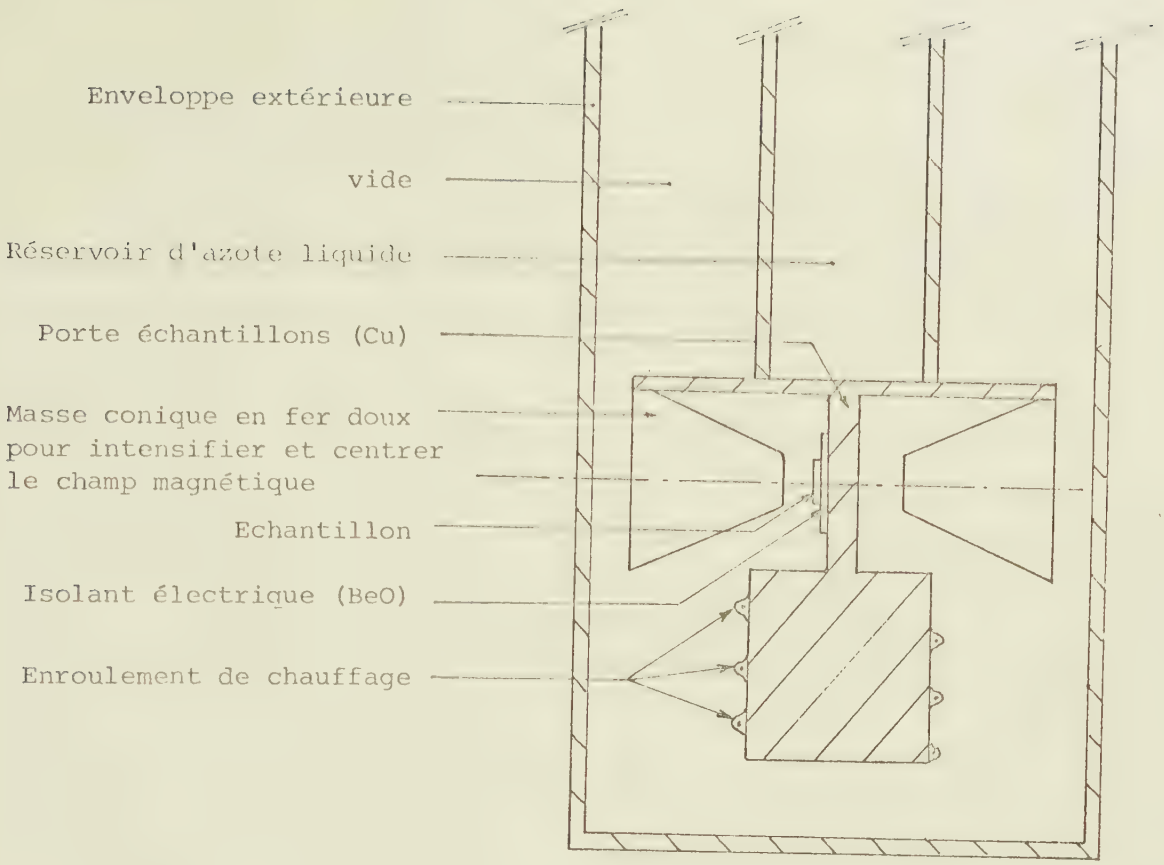


Figure I.8 - Cryostat 80 K - 500 K (les connexions électriques ne sont pas représentées)

Ce cryostat permet l'étude des propriétés électriques entre 80 K et 500 K. La limite inférieure de température est de 82 K et est limitée par les résistances thermiques entre les différents contacts du porte-échantillon. La limite supérieure dépend de la technologie des contacts.

Description du cryostat 300 - 4,2 K

C'est un cryostat à convection ou immersion suivant la température (Fig. I.9). Il comporte une double enveloppe classique avec une garde d'azote liquide prolongée au niveau du réservoir d'hélium liquide par un écran thermique en cuivre argenté. Cet écran est fixé au fond du réservoir d'azote et ainsi refroidi par conduction.

L'hélium liquide, contenu dans un réservoir de 2 litres environ, est maintenu en légère surpression ce qui permet de le faire circuler à travers un filtre en laiton fritté puis dans un serpentin. Ce serpentin peut être chauffé par un four. Deux sondes de températures sont placées à la base de ce four dans une masse de cuivre refroidi par l'hélium circulant dans le serpentin. Le gaz peut donc sortir du serpentin à une

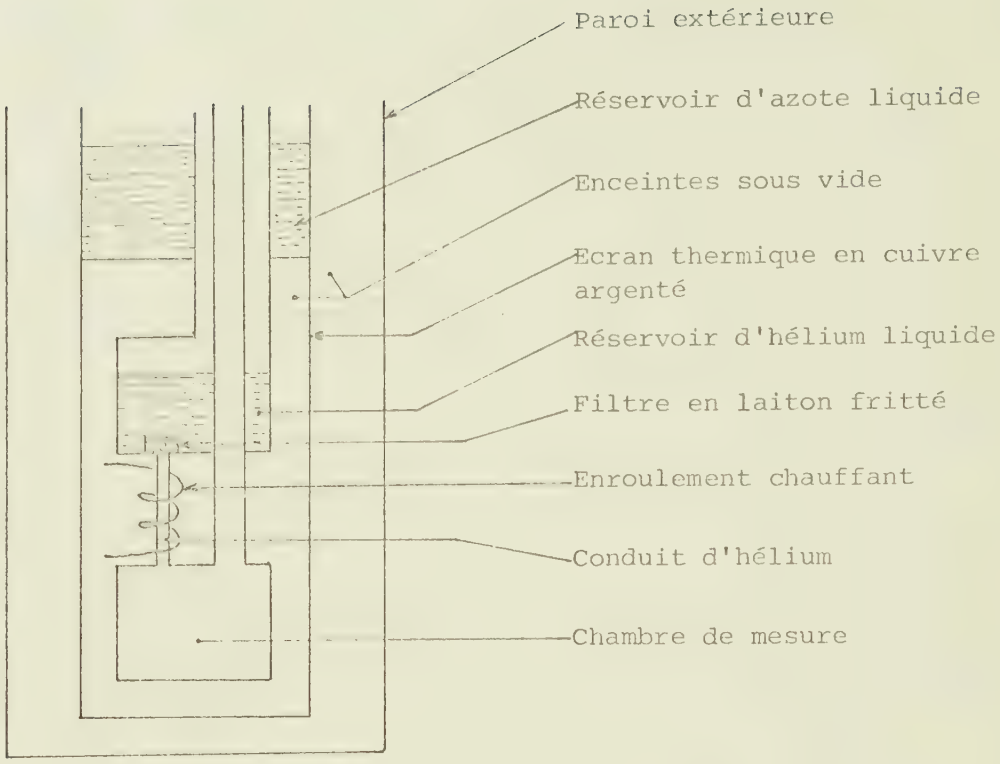


Figure I. - Schéma de principe du cryostat 300 K - 4,2 K (Air Liquide)

température comprise entre 4,2 K et 300 K. Ce gaz circule ensuite dans une chambre où est placé la canne porte-échantillon. La température de la chambre peut être régulée (régulation ATNE) à mieux que 0,1 %, la précision dépendant essentiellement de la température en fonction de la nature du capteur utilisé (sonde au Pt de 300 K à 30 K, sonde au C de 30 K à 4,2 K). Il faut aussi remarquer que les caractéristiques de l'ensemble de chauffage de l'hélium (constante de temps, inertie thermique...) dépendent beaucoup du débit d'hélium dans le serpentin donc de la surpression existant au-dessus du réservoir d'hélium.

La température supérieure d'utilisation est fixée pour des raisons d'économie d'hélium, il est en effet peu utile de remplir un réservoir d'hélium liquide pour le réchauffer à une température supérieure à 300 K. La température inférieure 4,2 K peut être abaissée jusqu'à 1,6 K en diminuant la pression dans le réservoir d'hélium ainsi que dans la chambre de mesure.

L'autonomie du cryostat plein d'hélium liquide est supérieure à 10 heures.

Il y a deux configurations possibles pour la chambre de mesure. La première utilise des queues de faible diamètre ; elle est donc adaptée aux mesures en champ magnétique (effet Hall). Pour la deuxième, le cryostat comporte une série de fenêtres en fluorine permettant ainsi son utilisation en photoluminescence.

I.2.3.4 - Réalisation pratique des jonctions métal-semiconducteur

Deux méthodes ont été envisagées.

Structure Hg - ZnSe

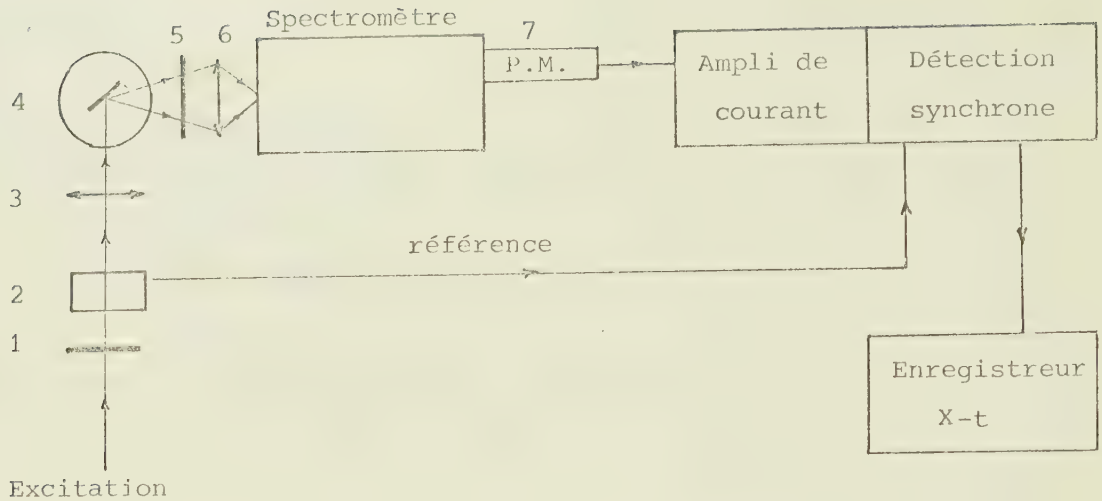
Le métal est du mercure appliqué sur le semiconducteur par l'intermédiaire d'un capillaire, ce qui donne un contact redresseur. Le contact ohmique est pris à l'aide de l'alliage In-Hg. Ce type de structure est très aisé de mise en oeuvre. Il peut toutefois y avoir quelques difficultés pour la détermination de la valeur numérique de la surface de contact entre le mercure et le ZnSe. De plus l'état de surface de ZnSe est alors difficile à contrôler.

Structure Au - ZnSe

L'or est évaporé sous vide. Pour éviter la contamination de la surface du semiconducteur, par l'oxygène, l'échantillon est préparé comme pour une prise de contact ohmique séché sous un jet de fréon, puis est placé dans un bâti ultra-vide Riber. Le dépôt d'or se fait sous une pression de l'ordre de 10^{-8} Torr. Cette méthode donne un meilleur interface métal-semiconducteur, il faut toutefois faire attention à la température du creuset d'évaporation, car une vitesse des atomes d'or trop importante entraîne une pénétration de l'or dans le semiconducteur. Le caractère redresseur de la jonction est alors moins prononcé. (A la limite un dépôt métallique obtenu par pulvérisation cathodique donne un contact ohmique).

I.3 - METHODES DE CARACTERISATION OPTIQUE

Le type de caractérisation envisagé est l'étude du spectre de luminescence d'un échantillon excité optiquement (photoluminescence) ou électriquement (électroluminescence). Le domaine de longueur d'onde étudié se situe dans le visible de 4400 Å à 7000 Å. L'échantillon peut être placé dans le cryostat à température variable (300 K - 4,2 K).



1 Filtre UG 11
2 Modulateur mécanique
3 Lentille de focalisation sur l'échantillon
4 Cryostat et échantillon
5 Filtre GG 375
6 Lentille de focalisation sur le spectromètre
7 Photomultiplicateur

Figure I.10 - Schéma de principe de l'expérience de photoluminescence

I.3.1 -Photoluminescence

La description complète du dispositif expérimental a été faite par Herman [3] et Bouley [4].

La source d'excitation est un laser hélium-cadmium émettant dans le proche UV à 3250 Å. La puissance disponible au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 5 mW ce qui donne une densité de puissance de 100 W/cm^2.

Un verre filtrant (Schott type UG17) est placé sur le trajet du faisceau pour éliminer les raies de fluorescence de la décharge He - Cd (4416 Å entre autres). Ce filtre peut aussi être utilisé en lame semi-réfléchissante permettant ainsi de contrôler la puissance de sortie du laser (mesure par thermopile Kipp and Zonen). Le faisceau est ensuite modulé mécaniquement à l'aide d'un disque tournant percé à sa périphérie. La fréquence utilisée est voisine de 1800 Hz.

Une lentille de focalisation en fluorine permet de choisir le point d'impact du faisceau sur l'échantillon. La luminescence émise est recueillie à 90° du faisceau incident, collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau.

Un deuxième filtre (Schott type GG375) placé à l'entrée du spectromètre permet de ne conserver que les longueurs d'onde supérieures à 3500 Å.

Suivant la résolution cherchée, on peut employer deux types de spectromètres différents : monochromateur Jobin-Yvon (type M 25) pour une étude rapide et peut détaillée, monochromateur à double passage Perkin Elmer (modèle 112) pour une étude détaillée, mais limitée à une faible partie du spectre. La résolution de ce dernier à 4416 Å varie de 0,15 meV à 10 meV suivant la largeur des fentes. Le signal sortant du monochromateur est alors envoyé sur la fenêtre d'un photomultiplicateur (RTC XP 1117 cathode S20 pour le spectromètre Jobin Yvon, EMI 9659 QB faible bruit cathode S20 étendue pour le spectromètre Perkin Elmer). Le courant obtenu peut être envoyé dans une boîte de résistances ou dans un amplificateur courant-tension. Le signal est analysé par une détection synthrone. Un enregistreur X, t donne la forme du spectre recherché.

I.3.2 - Electroluminescence

Le matériau doit être excité électriquement. La nature de la structure permettant l'électroluminescence est décrite plus loin.

La luminescence obtenue est analysée par un des monochromateurs évoqués plus haut. Le mode de détection du signal dépend du type d'excitation des diodes, (continu ou en impulsions). Dans le deuxième cas, nous avons utilisé un échantillonneur-intégrateur PAR modèle 162. Les spectres sont aussi relevés sur un enregistreur X, t.

C H A P I T R E II

- CRISTALLOGENESE -

II.1 - PROBLEMES LIES A LA CROISSANCE DE ZnSe CRISTALLIN

La cristallisation par refroidissement contrôlé d'un corps fondu est la technique la plus simple que l'on puisse envisager. C'est d'ailleurs celle qui est employée pour Ge ou Si.

Cette technique ne peut être utilisée pour les composés II-VI. En effet, d'une part, la température de fusion de ce type de composé est élevé (> 1200°C), d'autre part, à la température de fusion la dissociation du composé n'est pas négligeable. Les éléments de la colonne II.B (Zn, Cd, Hg) ayant tous des températures d'évaporation assez basses (< 950°C), il faut s'attendre à une pression au-dessus du composé fondu assez importante. Il faudrait donc faire la croissance dans une ampoule capable de résister à la pression et à des températures supérieures à 1200°C.

Pratiquement, pour ZnSe, la température de fusion est 1520°C pour une pression de dissociation minimum de 0,53 atmosphère [11], la silice ne peut donc pas être utilisée. D'autres matériaux comme le nitrure de bore demandent une technologie difficile à mettre en oeuvre. La croissance en solution est difficile à envisager à cause de la forme applatie du diagramme du système Zn-Se (Fig. II.1). On est là aussi limité par la rigidité mécanique des matériaux pouvant servir d'ampoule. Les techniques ayant conduit à des cristaux de taille convenable (> 1 à 2 mm) [11] font appel à des phénomènes de transport en phase gazeuse dans laquelle les composés sont amenés sur le lieu de la réaction sous forme gazeuse (avec ou sans gaz vecteur).

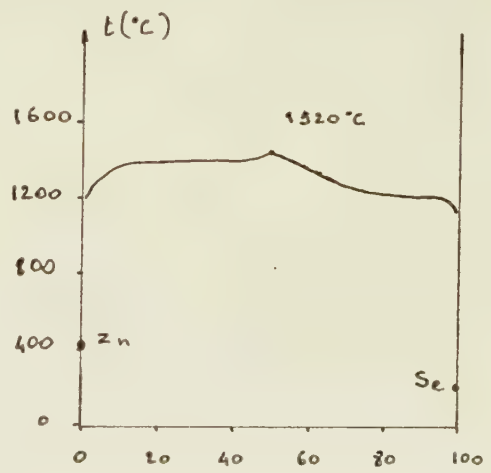


Figure II.1 - diagramme Zn-Se d'après Fischer [8]

II.1.1 - Transport avec agent vecteur

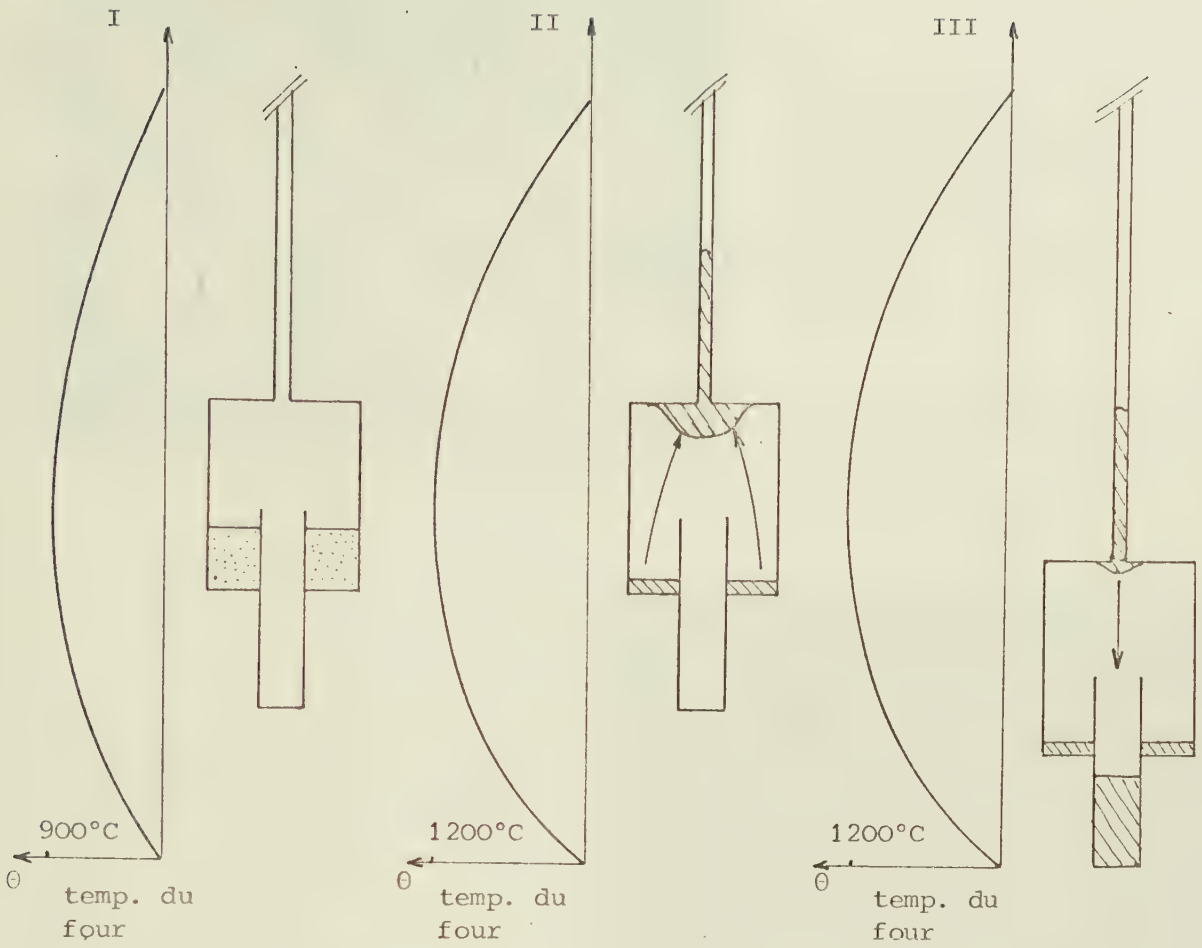
L'agent vecteur le plus couramment utilisé est l'iode. L'inconvénient principal de ce type de procédé est la contamination introduite par l'agent vecteur. Les cristaux obtenus présentent alors invariablement une luminescence basse énergie intense difficile à éliminer[11]. Il faut toutefois citer les résultats récents de Robinson et al[1] qui ont obtenus par transport à l'iode des cristaux de qualité comparable à celle qui est décrite par la suite.

II.1.2 - Techniques de croissance par transport sans agent vecteur

Ce type de technique a été décrit par Green[12] et modifié par Piper et Polich[13]. Ceux-ci proposent une méthode dans laquelle le composé en poudre est chauffé à une température comprise entre 1000°C et 1200°C dans un tube qui n'est complètement fermé que quand la température de 1000°C est atteinte. L'ensemble est placé dans un gradient de température. Le composé en poudre se dissocie au point chaud et cristallise au point froid.

Les cristaux que nous avons utilisés ont été obtenus au CNET, par le groupe de M. Hénoc[14] en faisant subir au composé deux dissociations successives (Fig. II.2). Au cours d'un premier chauffage (900°C) les impuretés légères dégazent et vont se condenser en un point froid d'un tube capillaire. Le zinc ou le sélénium, éventuellement excédentaire dans la poudre, est aussi piégé de la sorte. Ensuite, en augmentant la température du point chaud (1100°C), la poudre, purifiée de ses impuretés légères, se décompose et va se cristalliser au point froid de l'ampoule. On a ainsi séparé la poudre de ses impuretés légères, qui sont condensées au point le plus froid du capillaire, et de ses impuretés lourdes qui n'ont pas été sublimées.

Il suffit alors d'inverser le gradient thermique auquel est soumise l'ampoule pour obtenir une deuxième décomposition au nouveau point chaud et une deuxième cristallisation au nouveau point froid. Les impuretés lourdes restant dans le fond de l'ampoule, les impuretés légères étant piégées dans le capillaire qui se trouve alors bouché par le ZnSe.



I Evaporation des impuretés légères
II 1ère dissociation du ZnSe
III 2e dissociation et cristallisation du ZnSe

Figure II.2 - Technique de croissance de ZnSe

II.2 - CARACTERISTIQUES DES CRISTAUX OBTENUS

II.2.1 - Pureté chimique

La méthode de double dissociation, comme le montre le tableau suivant, présente l'avantage de permettre la synthèse de cristaux de bonne pureté chimique (mesures, sauf pour Cu, en spectrométrie d'émission).

	Poudre	Cristal
Al	1-10	1-5
Cu	0.5	8.10^{-3} (mesure en spectrométrie d'absorption)
Mg	1-5	1-5
Si	10-50	1-5

Tableau II.1 - Impuretés, en ppm dans un cristal de ZnSe et dans la poudre de départ (en poids)

II.2.2 Qualité cristalline

La méthode précédente décrite plus haut permet de rassembler les conditions thermodynamiques nécessaires à la croissance de cristaux purs. Un deuxième aspect de la croissance cristalline ne doit toutefois pas être négligé. Le composé obtenu doit comporter des zones monocristallines de grandes dimensions (typ. 5 mm). Les phénomènes qui régissent la croissance d'un monocristal sont de nature microscopique et font intervenir les propriétés extrêmement localisées de l'interface cristal-phase vapeur. On peut distinguer suivant l'énergie qu'ils mettent en jeu les deux principaux défauts qui interviennent dans les cristaux qui nous ont été fournis.

II.2.2.1 - Croissance polycristalline. Joint de grain (Fig. II.3)

Un joint de grain est la limite entre deux zones monocristallines d'orientations différentes. Ce type de défaut apparaît lorsqu'il y a départ de cristallisation en plusieurs endroits à la fois (aspérités, parois du tube...). Il peut être dû à un mauvais contrôle de la vitesse de croissance.

II.2.2.2 - Plan de mâcle (Fig. II.4)

Le ZnSe peut avoir deux types de structure cristalline. La première à maille cubique est du type sphalérite ou blende, la deuxième à maille hexagonale est du type wurtzite.

Les cristaux obtenus en phase vapeur entre 1120°C et 1200°C sont du type sphalérite. Il semblerait [15] qu'il existe un domaine de température autour de 1060°C où la structure wurtzite serait plus stable.

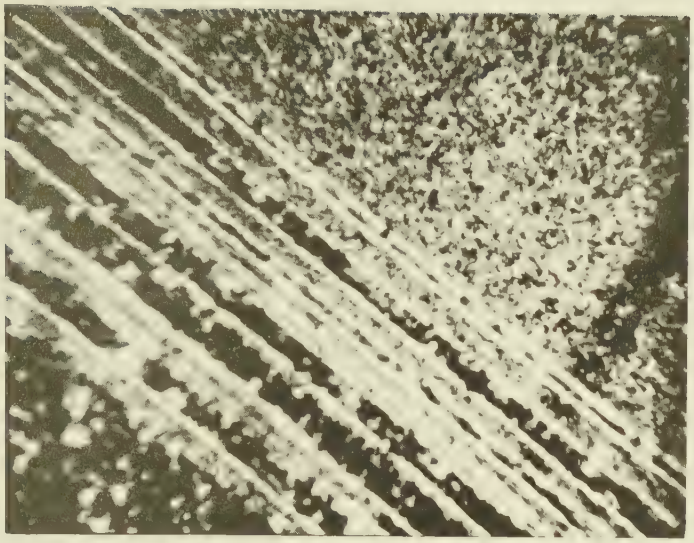


Figure II-3

Joints de grains révélés par un décapage de 30 mn
(Grossissement 280)

Figures II-4

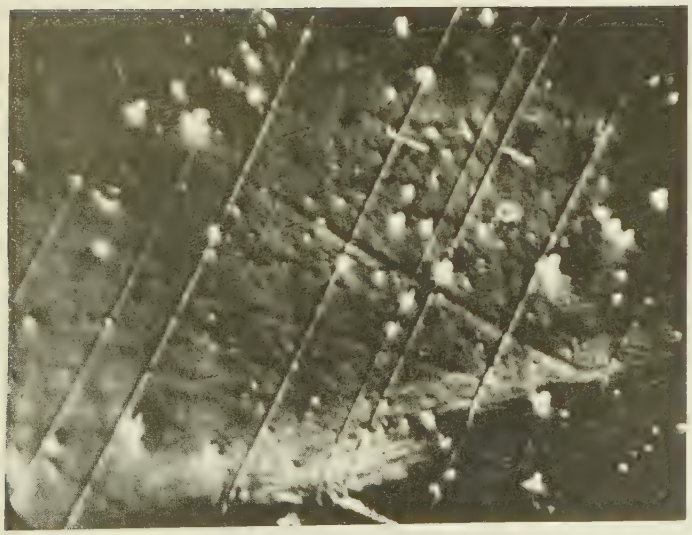
Plans de maclage

a)

(x 280)

b)

(x 500)



En fait, ces deux modes de cristallisation diffèrent très peu, Ce n'est qu'au niveau des troisièmes plus proches voisins que l'environnement d'un atome est modifié. Si on considère un empilement de deux couches monoatomiques que l'on peut décrire comme formées de sphères jointives, il existe deux manières de disposer une troisième couche sur les deux premières (fig. II.5).

- empilement type A-B-A où les atomes de la troisième couche se trouvent à la verticale de ceux de la première ce qui donne une structure type wurtzite.

- empilement type A-B-C où les atomes de la troisième couche se trouvent décalés par rapport à la première, c'est une structure type sphalérite.

Le passage de la structure wurtzite à la structure sphalérite ne nécessite donc qu'une énergie faible.

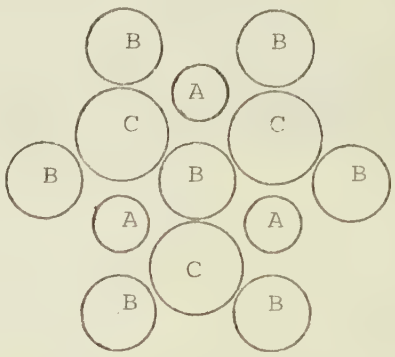


Figure II.5 - Empilement de couches A-B-C vues de dessus.

Plusieurs types de défauts peuvent être associés à cette particularité de structure. Le mâclage que l'on peut considérer comme le glissement d'un plan cristallin ou comme la présence d'un plan type wurtzite dans un environnement sphalérite, est le défaut lié à cette faible énergie de déplacement, que l'on retrouve le plus souvent dans le ZnSe. Pratiquement les cristaux sont mâclés lorsqu'ils ont été soumis à des contraintes correspondant à un cisaillement entre les plans d'empilement décrits ci-dessus. Ces contraintes sont essentiellement dues à la différence de coefficient de dilatation du ZnSe et de l'ampoule qui le contient. Au refroidissement, les grains cristallins qui ont cru à partir des aspérités de l'ampoule "s'accrochent" aux parois de silice et entraînent des déplacements qui se manifestent par des plans de mâcle dans le cristal.
Pour éviter ces contraintes, la méthode classique consistant à graphiter les ampoules ne peut s'appliquer car le séléniure de carbone est beaucoup plus facile à synthétiser que le séléniure de zinc. Il faudrait donc contrôler la vitesse de nucléation pour éviter la croissance à partir des parois de l'ampoule de silice. Pratiquement, les grains monocristallins obtenus mesurent au maximum 8 mm, les dimensions courantes étant de l'ordre de 3 mm.

II.2.3 - Photoluminescence des cristaux obtenus

La pureté du ZnSe brut de cristallogenèse a été vérifiée sur le spectre de photoluminescence. A 300 K l'intensité de la luminescence est trop faible pour être détectée ; par contre à 77 et 4,2 K, le spectre présente des raies fines caractéristiques du matériau intrinsèque si l'on excepte la faible bande verte autour de 5000 Å visible à 77 K.

On peut expliquer l'absence de luminescence à 300 K en disant que la longueur de diffusion des porteurs créés par le laser est plus grande qu'à 77 K. Ainsi à température ambiante la proportion de porteurs pouvant se recombiner non radiativement en surface est plus importante qu'à 77K et on ne peut détecter de luminescence.

II.2.3.1 - Spectre à 77 K (Fig. II.6)

Le pic X_1 situé à 2,790 eV correspond à une valeur très voisine de celle que Hite [16] attribue à l'anihilation de l'exciton libre (n=1).

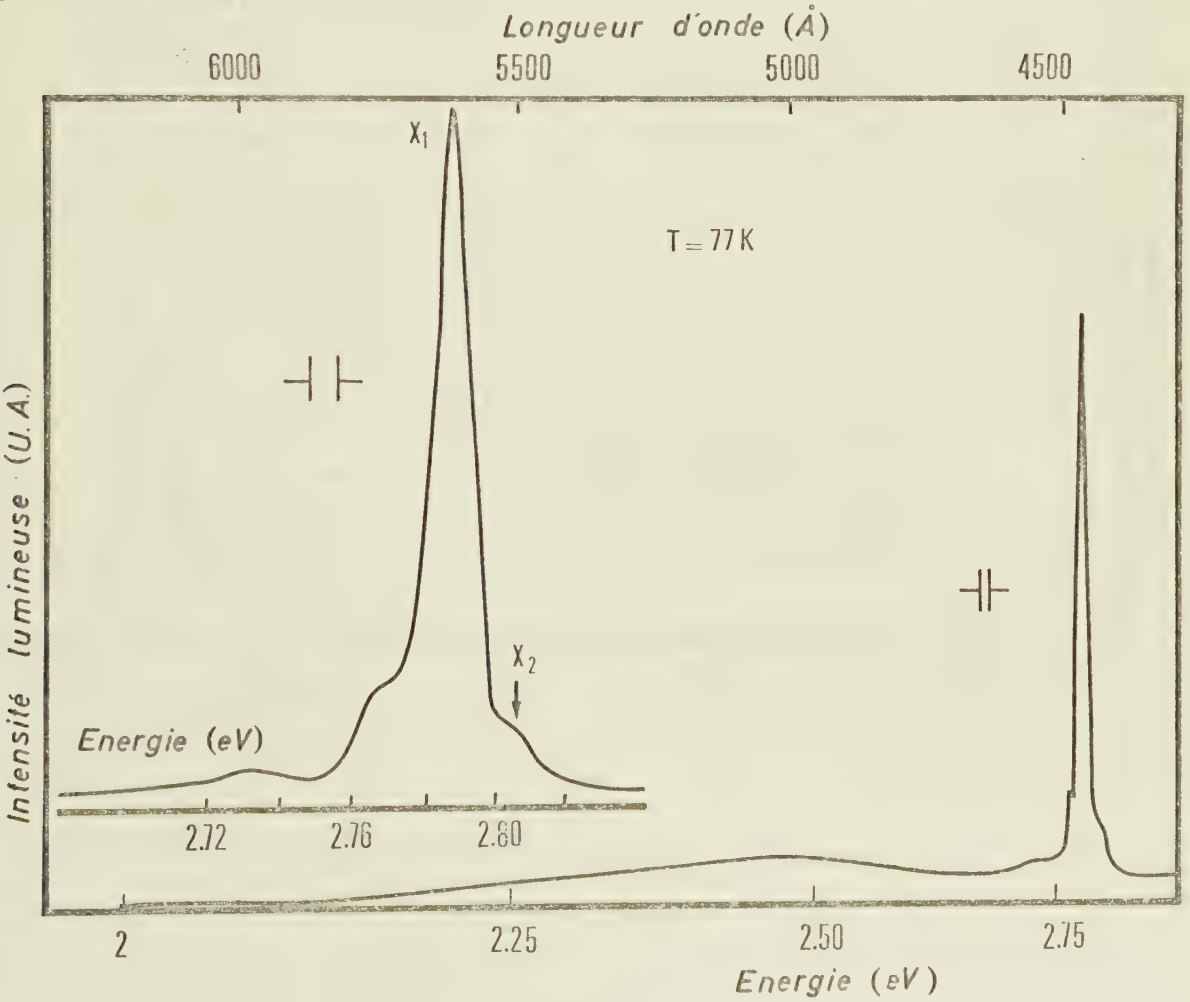


Figure II.6 - Spectre à 77 K d'un cristal brut de croissance

Le pic X_2, séparé de X_1 par 15 meV ce qui correspond aux trois quarts de l'énergie de liaison de l'exciton (n=1), peut être attribué à l'anihilation d'un exciton libre (n=2).

II.2.3.2 - Spectre à 4,2 K (Fig. II.7)

Ce spectre est similaire à ceux de Dean et Merz[17] dans lesquels la raie I_1 est attribuée à l'anihilation d'excitons liés à un accepteur neutre, peut-être la lacune de zinc, I_2 à l'anihilation d'excitons liés à un donneur neutre. La raie I_x pourrait correspondre à l'anihilation d'excitons liés à une impureté acceptrice du matériau.

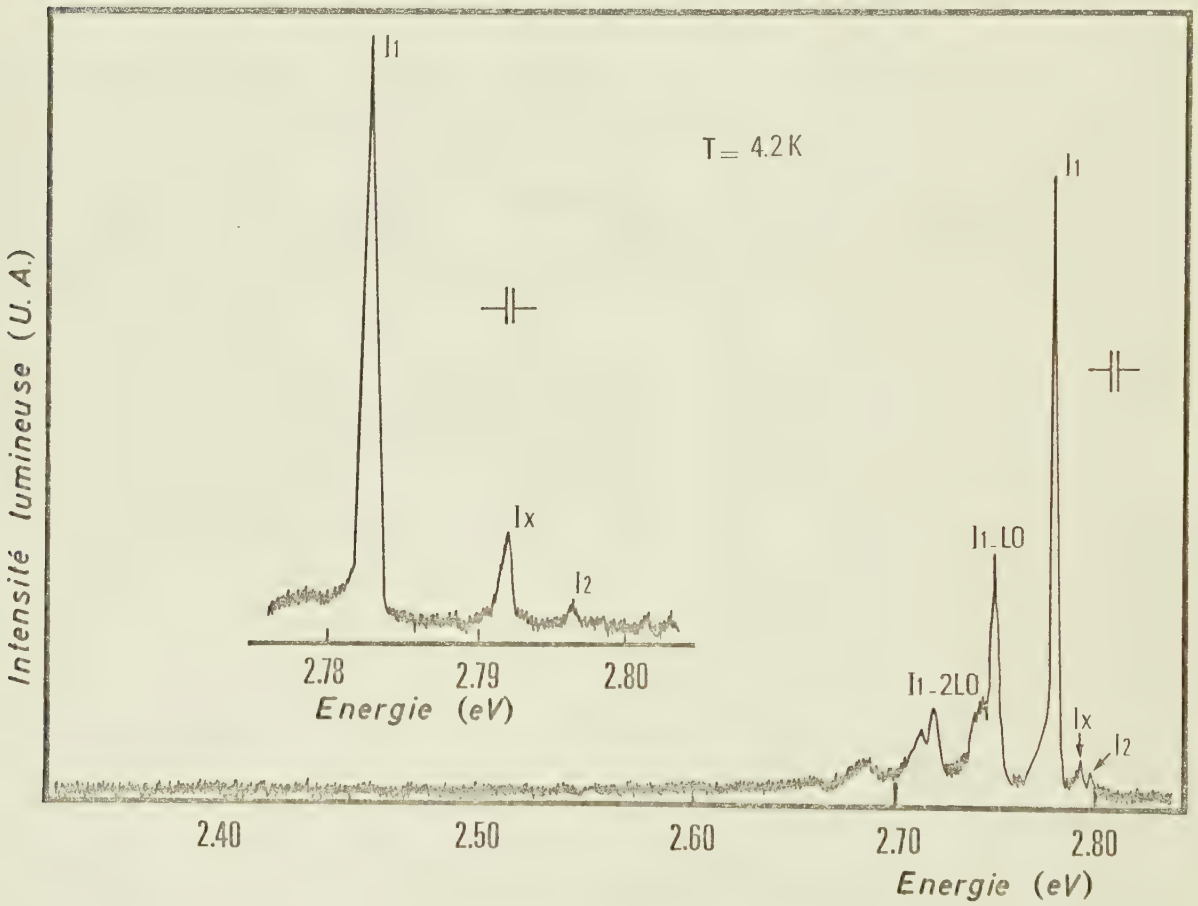


Figure II.7 - Spectres à 4,2 K d'un échantillon brut de croissance
Les énergies des pics sont :

I_1 : 2,783 eV

I_x : 2,792 eV

I_2 : 2,797 eV

Exciton libre : 2,802 eV[17]

Les énergies des niveaux donneur et accepteurs calculés à partir des énergies de liaison de l'exciton et de la règle de Halsted [18] concordent avec les valeurs des niveaux hydrogénoïdes pour les raies I_2 et I_x. Par contre, si on associe à I_1 un exciton piégé sur une lacune de zinc, on doit en conclure que le niveau correspondant n'est pas hydrogénoïde.

	Energie de liaison de l'exciton	Energie du niveau Halsted	Niveau hydrogénoïde	Energie mesurée par Mertz [19]
Accepteur	I_1 19 meV	190 meV	82 meV	
	I_x 10 meV	100 meV		
Donneur	I_2 5 meV	25 meV	27 meV	30 meV AL

Tableau II.1

Les niveaux hydrogénoïdes ont été calculés en prenant :

constante diélectrique du ZnSe $\varepsilon_s = 8{,}66\ \varepsilon_o$ [19]

masse effective des électrons $m_e^* = 0{,}15\ m_o$ [20]

masse effective des trous $m_h^* = 0{,}45\ m_o$ [21].

En conclusion, la photoluminescence des cristaux bruts de cristallogenèse nous a permis de mettre en évidence :

à la température de l'azote liquide les recombinaisons de l'exciton libre n=1 et n=2

à la température de l'hélium liquide les raies d'excitons liés avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,3 meV

d'une manière générale, l'absence ou la très faible contribution de bandes larges de luminescence self activée vues par de nombreux auteurs [22-23].

Cette étude permet de confirmer la possibilité d'obtenir des cristaux très purs avec notre méthode de croissance. La conséquence immédiate est l'impossibilité de doper le matériau en cours de croissance. D'autre part, ces résultats obtenus sur un ou deux lingots n'ont pas été retrouvés sur tous. Les problèmes de reproductibilité ne sont pas encore résolus.

Pour terminer ce chapitre consacré à la cristallogenèse, on peut remarquer que la technologie des composés III-V a évolué vers la fabrication de couches épitaxiales. Pour le ZnSe, l'épitaxie en phase gazeuse sur substrat de GaAs semble prometteuse. En effet, les paramètres cristallins des deux réseaux ne diffèrent que de 0,3 %. Il faut toutefois travailler à des températures inférieures à celle de décomposition du GaAs pour éviter l'exodiffusion du Ga dans le ZnSe. L'épitaxie en phase liquide nécessite soit l'emploi d'un solvant utilisable à basse température tel le bismuth, mais cela entraîne des problèmes de contamination, soit de travailler en solution de sélénium, c'est-à-dire en tube fermé et sous pression.

C H A P I T R E III

- PHENOMENES LIES AUX PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES -

III.1 - INTRODUCTION

Le chapitre précédent décrit ce qui est pour nous le matériau de départ : des plaquettes de ZnSe cristallin ne contenant pas d'impuretés. La résistivité de ce matériau de type n est supérieure à 10^6 Ω.cm.

Le principe de croissance par double décomposition ne permet pas le dopage du ZnSe en cours d'élaboration, la méthode de dopage que nous utilisons actuellement est une diffusion en ampoule scellée. Cette procédure se distingue assez nettement de celle que l'on trouve dans la littérature [24]. Le ZnSe brut de croissance qui y est décrit contient un certain nombre d'impuretés. Le problème qui se pose alors est une purification du composé. Celle-ci s'effectue couramment par un recuit vers 1000°C, dans du zinc fondu, contenant éventuellement une impureté donatrice.

Les diffusants que nous avons utilisés sont l'aluminium et le gallium. Ce sont des éléments de la troisième colonne se plaçant en site substitutionnel, à la place d'un atome de zinc. Le site interstitiel est peu probable à cause des rayons atomiques ; le site sélénium n'est pas une position stable pour un atome ne pouvant fournir que trois électrons.

Deux types de diffusion ont été envisagés :

- à partir d'une phase vapeur : l'impureté est diffusée à partir d'une phase vapeur donc à haute température (≥ 1000°C). La température élevée permet d'obtenir une pression partielle du dopant suffisamment grande ; toutefois, la pression de dissociation de ZnSe à ces températures n'est pas négligeable. L'aluminium ayant une pression saturante plus importante que le gallium s'adapte le mieux à ce type de diffusion.

- à partir d'une phase liquide : l'impureté est diffusée à partir d'une phase liquide permettant de travailler à plus basse température. Le gallium a été choisi pour ce type de diffusion.

Après une description théorique des phénomènes intervenant au cours d'une diffusion haute température suivie d'une présentation des

résultats expérimentaux correspondants, on décrira les problèmes liés aux diffusions en phase liquide et les résultats obtenus.

III.2 - ETUDE THERMODYNAMIQUE D'UNE DIFFUSION EN PHASE VAPEUR

L'étude qui va suivre est un prolongement de celle présentée par W. Albers [25]. Le but recherché est le même : étude de l'influence des défauts ponctuels sur les propriétés électriques d'un semiconducteur composé. Les éléments de départ ont été adaptés au cas du ZnSe diffusé aluminium. Les différences essentielles viennent du mode de calcul envisagé. Une fois précisés les équilibres entre les concentrations dans le cristal, les constantes correspondantes sont calculées en fonction de la température à partir de données thermochimiques et des considérations de Mandel [26-30]. Ensuite le système complet d'équations a été résolu de manière numérique pour différentes conditions de température et de pression ; on en déduit un ensemble de valeurs correspondant aux concentrations à la température où s'effectue la diffusion. Pour pouvoir comparer ces résultats à des mesures électriques ou optiques, il est nécessaire de recalculer ces concentrations pour tenir compte du refroidissement rapide du cristal au cours duquel tous les équilibres n'interviennent pas de la même manière. Les équations d'équilibre sont donc reprises avec les valeurs des constantes calculées à 300K. On obtient ainsi en fonction de la température ou de la pression de diffusion, des courbes décrivant l'état d'un cristal diffusé à partir d'une phase vapeur et ramené à température ambiante.

Conditions expérimentales : la diffusion est effectuée en ampoule de silice scellée sous vide contenant la plaquette de ZnSe à traiter, de l'aluminium agissant comme source de diffusion, éventuellement du zinc ou du sélénium assurant une pression partielle de Zn différente de celle imposée par la décomposition de ZnSe. L'ampoule est portée à la température de diffusion pendant une durée allant de 3 à 72 heures. Au refroidissement l'ensemble subit une trempe, jusqu'à la température ambiante.

III.2.1 - Eléments en présence

On peut distinguer, d'une part, les électrons et les trous notés respectivement n et p. D'autre part, parmi les défauts existant dans un cristal de ZnSe, on ne considère que ceux faisant intervenir un ou deux sites cristallins, c'est-à-dire :

Lacunes de zinc (notées V_{Zn}) ce défaut peut présenter deux états d'ionisation : V_{Zn}^{-} et V_{Zn}^{--}.

Lacunes de sélénium (V_{Se}) qui peuvent s'ioniser en V_{Se}^{+} et V_{Se}^{++}

Atome d'aluminium en site zinc (Al_{Zn}) ce défaut est ionisable une fois : Al_{Zn}^{+}

Centres complexes

La présence à haute température de défauts ionisés entraîne la formation de centres complexes. Celui qui est considéré le plus souvent dans la littérature[31] est formé par l'association en plus proches voisins d'une lacune de zinc et d'un atome d'aluminium en site zinc. Ce type de centre est associé à la luminescence dite self-activée. Comme cela sera précisé par la suite, nous avons supposé l'existence d'un complexe $(V_{Zn}^{-} \; Al_{Zn}^{+})$ pouvant s'ioniser en $(V_{Zn}^{--} \; Al_{Zn}^{+})^{-}$.

III.2.2 - Equilibres thermodynamiques imposés par les conditions de diffusion

Ces équilibres permettent d'exprimer les pressions de zinc, de sélénium et d'aluminium dans l'ampoule en fonction de la température. D'autre part, on peut aussi relier les concentrations en lacunes de zinc et de sélénium ainsi que les concentrations en aluminium substitué au zinc avec les pressions dans l'ampoule.

Les pressions sont rapportées aux conditions standards ; les valeurs numériques sont alors identiques aux valeurs exprimées en atmosphère.

Si on néglige la sublimation de ZnSe, on a quatre équilibres indépendants :

Dissociation de ZnSe : $ZnSe_{solide} \leftrightharpoons Zn_{gaz} + \frac{1}{2} Se_{2gaz}$

Se_2 est la forme stable de sélénium dans le domaine de température envisagé.

L'équilibre de dissociation impose la relation $P_{Zn} \cdot \sqrt{P_{Se_2}} = k_1$

Equilibre entre pression de zinc et concentration en lacune de zinc :

$$Zn_{gaz} + V_{Zn} \leftrightharpoons Zn_{Zn}$$

Zn_{Zn} représente un atome de zinc en site sinc. La concentration en lacunes est inversement proportionnelle à la pression de zinc : $P_{Zn} \cdot V_{Zn} = k_2$.

Equilibre entre pression de sélénium et concentration en lacune de sélénium :

$$\frac{1}{2} Se_{2gaz} + V_{Se} \leftrightharpoons Se_{Se}$$

On a de même $\sqrt{P_{Se_2}} \cdot V_{Se} = k_3$

Equilibre entre aluminium et zinc : $Al_{gaz} + Zn_{Zn} \leftrightharpoons Al_{Zn} + Zn_{gaz}$

La relation correspondante s'écrit : $Al_{Zn} \cdot P_{Zn} = k_4 \cdot P_{Al}$

La pression d'aluminium est supposée égale à la pression de vapeur saturante de l'aluminium à la température considérée.

D'une manière générale, les constantes k_i s'expriment sous la forme [27]

$$k_i = k_o \; e^{-(\Delta H - T\Delta S)/kT} \qquad \text{(III.1)}$$

k_o est un coefficient assurant l'homogénéité de la formule. Ce coefficient est indépendant de la température.

ΔH correspond à la variation d'enthalpie de l'équilibre

ΔS est la variation d'entropie correspondante

k constante de Boltzmann

T température absolue

En fait puisque la diffusion est faite à volume constant, il faudrait prendre les variations d'énergie interne ; la différence étant de l'ordre de 10^{-4} eV, les calculs ont été faits avec les variations d'enthalpie dont les valeurs sont plus courantes.

III.2.3 - Equilibres électriques dans le cristal

Ceux-ci permettent de relier les concentrations des défauts neutres, des défauts ionisés, des électrons et des trous.

On a tout d'abord la relation classique [32] entre concentrations d'électrons et de trous :

$$np = N_C \, N_V \; e^{-\varepsilon_g/kT}$$

où N_C et N_V sont respectivement les densités d'états dans la bande de conduction et dans la bande de valence. ε_g est l'énergie de la bande interdite.

Les autres relations caractérisent une ionisation que l'on peut noter pour un accepteur sous la forme :

$$A \rightleftharpoons A^- + p \quad \text{et} \quad A_t = A + A^-$$

avec
- A accepteur neutre
- A^- accepteur ionisé
- p trou
- A_t concentration totale en accepteurs dans le matériau (ionisés ou non)

La statistique de Fermi adaptée au niveau accepteur permet d'écrire :

$$A^- = \frac{A_t}{1 + g \; e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT}}$$

ε énergie du niveau accepteur

ε_F énergie de Fermi

g facteur de dégénérescence

TABLEAU III.1

	Formule de calcul	Origine de la constante	Val. numérique pour T = 1300K
N_c	$2\left(\frac{2\pi\, m^*_c\, kT}{h^2}\right)^{3/2}$		$1{,}58.10^{19}$ cm^{-3}
N_v	$2\left(\frac{2\pi\, m^*_v\, kT}{h^2}\right)^{3/2}$		$1{,}05.10^{20}$ cm^{-3}
ε_g	$2.82 - 0{,}0004\ T$	Bande interdite	2,3 eV
ε_1		Première ionisation de V_{Zn}	0,5 eV [21]
ε_2		Deuxième ionisation de V_{Zn}	2,0 eV
ε_3		Première ionisation de V_{Se}	0,9 eV [21]
ε_4		Deuxième ionisation de V_{Se}	2,6 eV
ε_5		Ionisation de Al_{Zn}	0,03 eV [19]
ε_6		Ionisation de $V_{Zn}\, Al_{Zn}$	0,35 eV [33]
a_1	$\sqrt{N_c\, N_v}\ e^{-\varepsilon_g/2kT}$	$n\, p = a_1^2$	$1{,}4.10^{15}$ cm^{-3}
a_2	$2{,}30.10^{24}\ e^{-3{,}5/kT}$	$V_{Zn} = \frac{a_2}{P_{Zn}}$	$6{,}2.10^{10}$ cm^{-3}
a_3	$\frac{2}{3} N_v\ e^{-\varepsilon_1/kT}$	$V_{Zn}^{-} \cdot p = a_3\, V_{Zn}$	$8{,}1.10^{17}$ cm^{-3}
a_4	$\frac{1}{4} N_v\ e^{-\varepsilon_2/kT}$	$V_{Zn}^{--} \cdot p = a_4\, V_{Zn}^{-}$	$4{,}6.10^{11}$ cm^{-3}
a_5	$2{,}14.10^{44}\ e^{-4{,}3/kT}$	$V_{Zn} \cdot V_{Se} = a_5$	$1{,}0.10^{28}$ cm^{-6}
a_6	$2\, N_c\ e^{-\varepsilon_3/kT}$	$V_{Se}^{+} \cdot n = a_6\, V_{Se}$	$1{,}0.10^{16}$ cm^{-3}
a_7	$\frac{1}{2} N_c\ e^{-\varepsilon_4/kT}$	$V_{Se}^{++} \cdot n = a_7\, V_{Se}^{+}$	$1{,}4.10^{11}$ cm^{-3}
a_8	$2{,}2.10^{22}\ e^{-0{,}2/kT}$	$Al_{Zn} = a_8 \frac{P_{Al}}{P_{Zn}}$	$3{,}7.10^{21}$ cm^{-3}
a_9	$2\, N_c\ e^{-\varepsilon_5/kT}$	$Al_{Zn}^{+} \cdot n = a_9\, Al_{Zn}$	$2{,}4.10^{19}$ cm^{-3}
a_{10}	$\frac{4}{500} N_v\ e^{(\varepsilon_2-\varepsilon_6)/kT}$	$V_{Zn}^{+} \cdot Al_{Zn}^{+} = a_{10}(V_{Zn}Al_{Zn})$	$1{,}7.10^{14}$ cm^{-3}
a_{11}	$N_v\ e^{-\varepsilon_6/kT}$	$(V_{Zn}Al_{Zn})^{-} \cdot p = a_{11}(V_{Zn}Al_{Zn})$	$4{,}6.10^{18}$ cm^{-3}

La statistique de Boltzman pour les trous donne

$$p = N_v \; e^{(\varepsilon_v - \varepsilon_F)/kT}$$

ε_v énergie du sommet de la bande de valence

En éliminant A_t et ε_F on obtient

$$\frac{A^- \cdot p}{A} = N_v \frac{1}{g} e^{-\varepsilon_A/kT}$$

$\varepsilon_A = \varepsilon - \varepsilon_v$: énergie d'ionisation de l'accepteur rapportée à la bande de valence

Ce type de formule est à rapprocher de la relation (III.1) dans laquelle k_o prend la valeur N_v et ΔS est pris égal à - k Log g, formule classique du calcul des entropies de réaction.

Le tableau III.1 rassemble les équilibres utilisés pour le calcul des concentrations. a_1 exprime l'équilibre des électrons et des trous dans le cristal, a_2 donne la relation entre pression de zinc et lacunes de zinc, a_3 et a_4 sont des équilibres d'ionisation de la lacune de zinc, a_5 exprime l'équilibre entre lacune de zinc et lacune de sélénium, c'est l'équilibre inverse de celui de formation de ZnSe. a_6 et a_7 sont les équilibres d'ionisation de la lacune de sélénium, a_8 donne la relation entre pression de zinc, pression d'aluminium et concentration en aluminium, a_9 est l'équilibre d'ionisation de l'aluminium, a_{10} et a_{11} décrivent la formation et l'ionisation du complexe $(V_{Zn}^{-} Al_{Zn})$.

Les valeurs numériques correspondant aux équilibres d'ionisation ont été calculées à partir d'énergies d'ionisation trouvées dans la littérature. Les facteurs de dégénérescence ont été définis par Teitler [34].

Pour l'ionisation des lacunes de zinc et de sélénium, les valeurs utilisées par Yu et al [21] sont sans doute trop importantes, l'énergie de deuxième ionisation a été estimée à partir de celle de l'atome d'hélium.

Le calcul de N_e et N_v a été fait en prenant pour masses effectives : $m_c^* = 0{,}15\ m_o$ [20] et $m_v^* = 0{,}45\ m_o$ [21]. Cette dernière valeur varie de 20% avec les auteurs. La variation de ε_g avec la température a été prise linéaire, le coefficient étant calculé à partir de valeurs mesurées par réflectivité [16].

Pour les équilibres thermodynamiques, les valeurs numériques ont été calculées à partir de constantes thermochimiques [26] et des considérations de Mandel [27-29]. Un point de comparaison intéressant concerne l'enthalpie libre de formation des lacunes et la largeur de bande interdite du matériau. Pour ZnSe l'enthalpie libre peut s'écrire $3{,}5 - 4.10^{-4}$ T(eV) alors que ε_g vaut $2{,}8 - 4.10^{-4}$ T (eV) ; à 1000K, on aura donc 3,1 eV pour la première et 2,4 eV pour ε_g. On peut alors dire, d'un point de vue énergétique,

qu'il est équivalent pour le cristal de créer une paire électron-trou ou une lacune de zinc. Les électrons fournis par une impureté donatrice ont alors des probabilités comparables d'aller dans la bande de conduction ou d'ioniser une lacune de zinc. C'est le principe même de l'autocompensation, dans le premier cas l'électron participe à la conduction électronique dans le cristal, dans le deuxième cas, il est piégé sur un accepteur. Ces valeurs numériques sont à comparer avec celles de l'AsGa à la même température : 5,1 eV pour l'enthalpie libre de formation[35] de la lacune de gallium et 1,35 eV pour la hauteur de bande interdite.

L'équilibre 10 amène quelques remarques. On peut faire le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc} V_{Zn}^{-} + Al_{Zn}^{+} & \xrightarrow{\varepsilon} & (V_{Zn}\ Al_{Zn}) \\ \downarrow \varepsilon_2 & & \downarrow \varepsilon_6 \\ V_{Zn}^{--} + Al_{Zn}^{+} & \xrightarrow{\varepsilon'} & (V_{Zn}\ Al_{Zn})^{-} \end{array}$$

Si on suppose que les interactions entre V_{Zn}^{-} et Al_{Zn}^{+} d'une part, et V_{Zn}^{--} et Al_{Zn}^{+} d'autre part, sont d'origine coulombienne, on peut faire l'approximation semiquantitative $\varepsilon' \simeq 2\varepsilon$ ce qui permet d'écrire :

$$\varepsilon' \simeq 2\varepsilon \simeq -\varepsilon_2 + \varepsilon + \varepsilon_6$$

ce qui donne :

$$\varepsilon \simeq \varepsilon_6 - \varepsilon_2$$

ε_2 correspond à la deuxième ionisation de la lacune de zinc (équilibre a_4), ε_6 à l'ionisation de $(V_{Zn}\ Al_{Zn})$ (équilibre a_{11}).

La constante a_{10} est donc de la forme $a_{10} = \lambda\ e^{(\varepsilon_6 - \varepsilon_2)/kT}$. La valeur de λ a été calculée pour obtenir une valeur similaire à celle de Prener[36] dans ZnS.

III.2.4 - Résolution du système

Les relations du tableau précédent permettent d'exprimer les concentrations des défauts, ionisés ou non, du cristal en fonction de la concentration d'électrons, de la pression de zinc et de la pression d'aluminium.

La pression d'aluminium utilisée est la pression saturante à la température considérée. On a supposé une variation exponentielle de cette pression avec la température (loi de Dupré).

La pression de zinc peut être fixée de deux manières différentes suivant le type d'étude envisagée :

Etude à température donnée en fonction de la pression de zinc - cette dernière varie alors entre une valeur maximum imposée par la pression de vapeur saturante du zinc et une valeur minimum imposée par la pression de

vapeur saturante du sélénium et l'équilibre de dissociation du ZnSe (relation III.1).

Etude à pression donnée en fonction de la température. Expérimentalement, les conditions de pression les plus faciles à reproduire sont : pression saturante de zinc et pression d'équilibre de décomposition du ZnSe. Dans le premier cas, la pression de zinc varie exponentiellement avec la température, dans le deuxième cas, ces variations sont imposées par la constante de dissociation du ZnSe.

Pour terminer la résolution du système, il faut écrire l'équilibre électrique du cristal :

$$n + V_{Zn}^{-} + 2\,V_{Zn}^{--} + (V_{Zn}Al_{Zn})^{-} = p + V_{Se}^{+} + 2\,V_{Se}^{++} + Al_{Zn}^{+}$$

Cette équation se ramène à un polynome du 4ème degré à une inconnue dont les racines sont calculées par la méthode itérative de Raphson-Newton.

III.2.5 - Cinétique de réaction. Trempe

La résolution du système précédent permet de calculer les concentrations d'équilibre, c'est-à-dire les concentrations maximales des différentes espèces en présence. En fait, la cinétique des différents équilibres va imposer une limitation dans le temps, les valeurs calculées étant plus importantes que les valeurs effectivement atteintes au bout d'un temps fini. D'autre part une deuxième limitation est imposée par les coefficients de diffusion dans le cristal. La concentration en dopant varie donc en fonction de la profondeur dans le matériau diffusé ; ainsi les caractéristiques du cristal vont dépendre de la distance à la surface, ce qui n'apparaît pas dans le calcul ci-dessus.

D'autre part, une fois le traitement thermique terminé, les ampoules de diffusion sont trempées dans un bain d'huile. Cette trempe a un effet différent sur les équilibres thermochimiques et sur les équilibres de dissociation électrique. En effet, les défauts métallurgiques : V_{Zn}, V_{Se} et Al_{Zn} n'ont pas le temps de se mettre en équilibre avec les pressions extérieures ; par contre les équilibres d'ionisation ayant une vitesse de réaction bien plus importante sont modifiés par la trempe.

Pratiquement, il va y avoir redistribution des charges à l'intérieur de quatre catégories :

1. V_{Zn} , V_{Zn}^{-} , V_{Zn}^{--}

2. V_{Se} , V_{Se}^{+} , V_{Se}^{++}

3. Al_{Zn}, Al_{Zn}^{+}

4. $V_{Zn}\ Al_{Zn}$, $(V_{Zn}\ Al_{Zn})^{-}$

Il y a toutefois un point délicat pour $V_{Zn}\ Al_{Zn}$ car l'équilibre de formation est à base de variétés ionisées :

$$V_{Zn}^{-} + Al_{Zn}^{+} \Longleftrightarrow V_{Zn}\ Al_{Zn}$$

Il est difficile de savoir quel est l'effet de la trempe sur ce type de complexe. Pour simplifier, on a considéré que cet équilibre ne se déplaçait pas pendant le retour à température ambiante, c'est-à-dire que la concentration totale en centres (centres ionisés et non ionisés) ne varie pas au cours de la trempe. Cette hypothèse est justifiable si on suppose que la formation d'un complexe ($V_{Zn}\ Al_{Zn}$) nécessite la présence en proches voisins d'une lacune de zinc et d'un atome d'aluminium, cette répartition ayant une faible probabilité d'évolution au cours du refroidissement.

A l'intérieur des quatre catégories, les relations d'équilibre d'ionisation du tableau III-1 permettent d'exprimer toutes les concentrations en fonction de n ou de p ; la neutralité électrique du cristal permet d'obtenir la valeur de n donc toutes les concentrations dans le cristal.

III.2.6 - Résultats

III.2.6.1 - Aspect qualitatif

A la lumière des résultats de ce calcul on peut distinguer les phénomènes intervenant effectivement au cours du traitement thermique.

Tout d'abord sur l'ensemble des résultats obtenus, les lacunes de sélénium sont en quantité négligeable ($< 10^{6}$ cm^{-3}) ce qui concorde avec la littérature qui ne mentionne aucune influence de ces lacunes sur les propriétés électriques ou optiques du ZnSe de type n.

Les lacunes de zinc n'interviennent que sous la forme V_{Zn}^{-}. En effet dans un matériau de type n, les accepteurs, à température ambiante sont ionisés si le niveau correspondant est à quelques centaines de meV au-dessous du niveau de Fermi. Le matériau ne comporte donc pratiquement pas de lacunes V_{Zn} neutres. D'autre part l'énergie de la lacune deux fois ionisée est trop importante pour qu'elle puisse intervenir dans le comportement électrique du matériau. De même les complexes ($V_{Zn}\ Al_{Zn}$) étant considérés comme des accepteurs avec une énergie d'ionisation de 350 meV[33] sont tous ionisés.

Les résultats du calcul montrent que les concentrations Al_{Zn} neutres et ionisés sont du même ordre de grandeur, toutefois pour en faciliter l'interprétation on n'a conservé sur les graphiques que Al_{Zn}^{+}.

La compensation dans le matériau est assurée par deux mécanismes :

- Création de lacunes de zinc suivie d'ionisation de celles-ci, donc capture d'un électron

- Création puis ionisation de centres du type $(V_{Zn}\ Al_{Zn})$

Ces deux mécanismes sont liés à la concentration en lacunes de zinc et se produisent donc simultanément. Le nombre de lacunes de zinc restant souvent supérieur à celui des centres.

Toutefois, la photoluminescence du matériau semble très influencée par ces centres (bande orange dite self-activée) ce qui laisserait supposer que leur section efficace est très importante à température ambiante.

III.2.6.2 - Aspect quantitatif

Les courbes des Figures III.1,2, 3 et 4 représentent les concentrations dans le cristal diffusé, après trempe donc pour le cristal ramené à température ambiante.

a) Mécanismes de compensation dans un matériau diffusé à 1400 K

On peut distinguer sur les courbes de concentrations en fonction de la pression, trois zones (Fig. III.1) :

- Pression de zinc inférieure à la pression d'équilibre : les lacunes de zinc ont été favorisées, on a donc une grande quantité d'aluminium dans le matériau. Cet aluminium a permis la formation de nombreux centres $V_{Zn}\ Al_{Zn}$ qui compensent fortement le matériau,

- Pression de zinc voisine de la pression d'équilibre : il y a encore beaucoup de lacunes de zinc, mais la formation de centres a été limitée, le mécanisme de compensation fait intervenir lacunes de zinc et centres.

- Pression de zinc supérieure à la pression d'équilibre : le nombre de sites zinc vacants est de plus en plus limité - la pression d'aluminium restant toujours fixée par la température, la concentration en aluminium dans le matériau diminue mais reste supérieure à celle des lacunes et centres. Il n'y a plus de phénomène d'autocompensation.

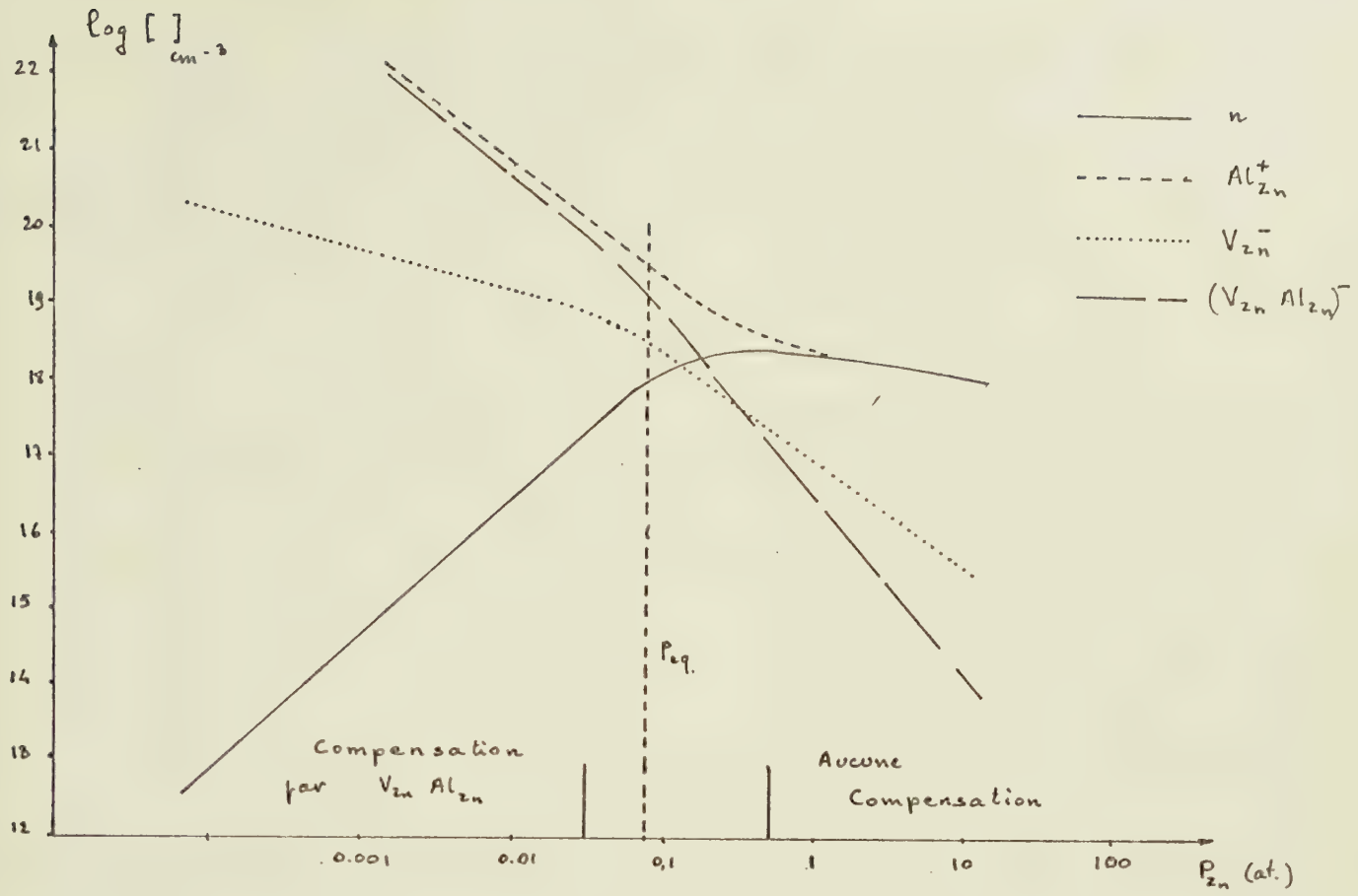


Figure III.1 - Diffusion à 1400 K. Concentrations en fonction de la pression de zinc

On peut ainsi obtenir, par une diffusion sous pression d'équilibre, un échantillon fortement compensé (2 % des électrons disponibles sont dans la bande de conduction) où la mobilité est limitée par les centres ionisés $(V_{Zn}\ Al_{Zn})^{-}$ et les lacunes V^{-}_{Zn} donc finalement de résistivité assez élevée et qui présente une luminescence orange.

Par contre, si on diffuse le cristal sous une pression de zinc légèrement supérieure à la pression d'équilibre, 0,5 at par exemple, on obtient un cristal beaucoup moins compensé et où la concentration en centres est moindre.

b) Comparaison de diffusions haute température (1400 K) et basse température (900 K) (Fig. III.1 et III.2).

On peut d'abord remarquer qu'à basse température, le domaine de pression de zinc utilisable est plus limité. En effet, les pressions saturantes de zinc et de sélénium sont plus faibles à basse température.

Ensuite les centres complexes sont presque complètement éliminés, le cristal n'est compensé que sous forte pression de sélénium et uniquement par les lacunes de zinc. La concentration de porteurs est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} ce qui donne, en prenant une mobilité de 400 $cm^2 v^{-1}s^{-1}$, une résistivité voisine de 2Ω.cm.

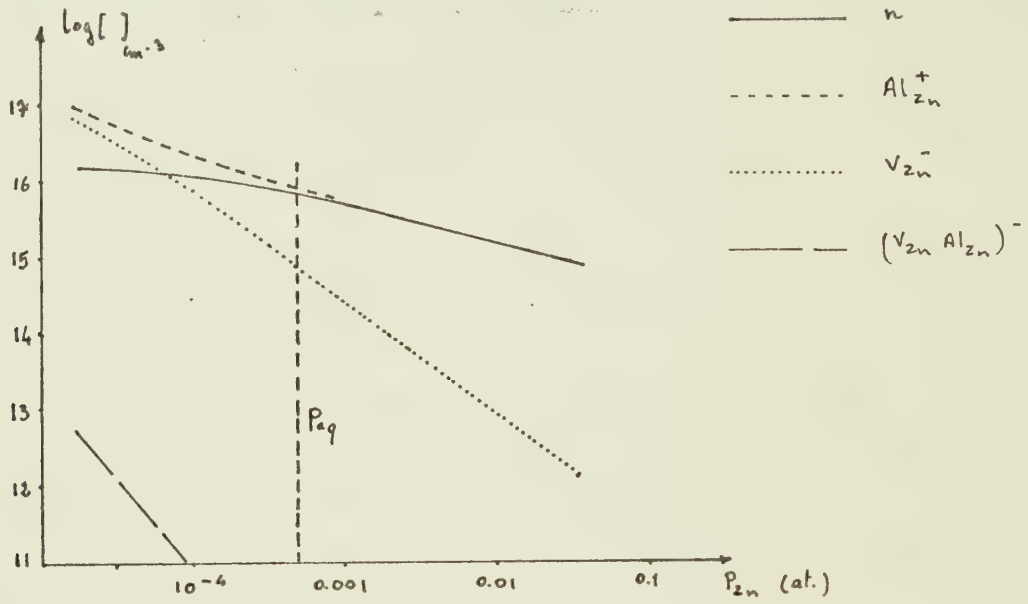


Figure III.2 - Diffusion à 900 K. Concentrations en fonction de la pression de zinc

Ces deux courbes de diffusion montrent l'intérêt qu'il y a à diffuser à basse température pour éviter la formation des centres complexes. Il faut néanmoins remarquer qu'à 900 K la pression de vapeur de l'aluminium est 10^{-9} torr. Il n'est donc pas question de pouvoir faire une diffusion avec une pression de cet ordre.

c) Influence de la pression sur la diffusion

Les conditions de pression les plus faciles à obtenir sont : pression saturante de zinc (Fig. III.4), (il suffit de diffuser en présence d'un excès de zinc) et pression d'équilibre (Fig. III.3) (diffusion sous vide ou en atmosphère neutre). Les courbes obtenues dans ces deux cas sont assez différentes. Sous pression d'équilibre, lacunes de zinc et centres complexes sont favorisés. On peut voir une faible compensation à toutes températures par les lacunes de zinc, les centres ne devenant efficaces qu'à température assez élevée (> 1200 K).

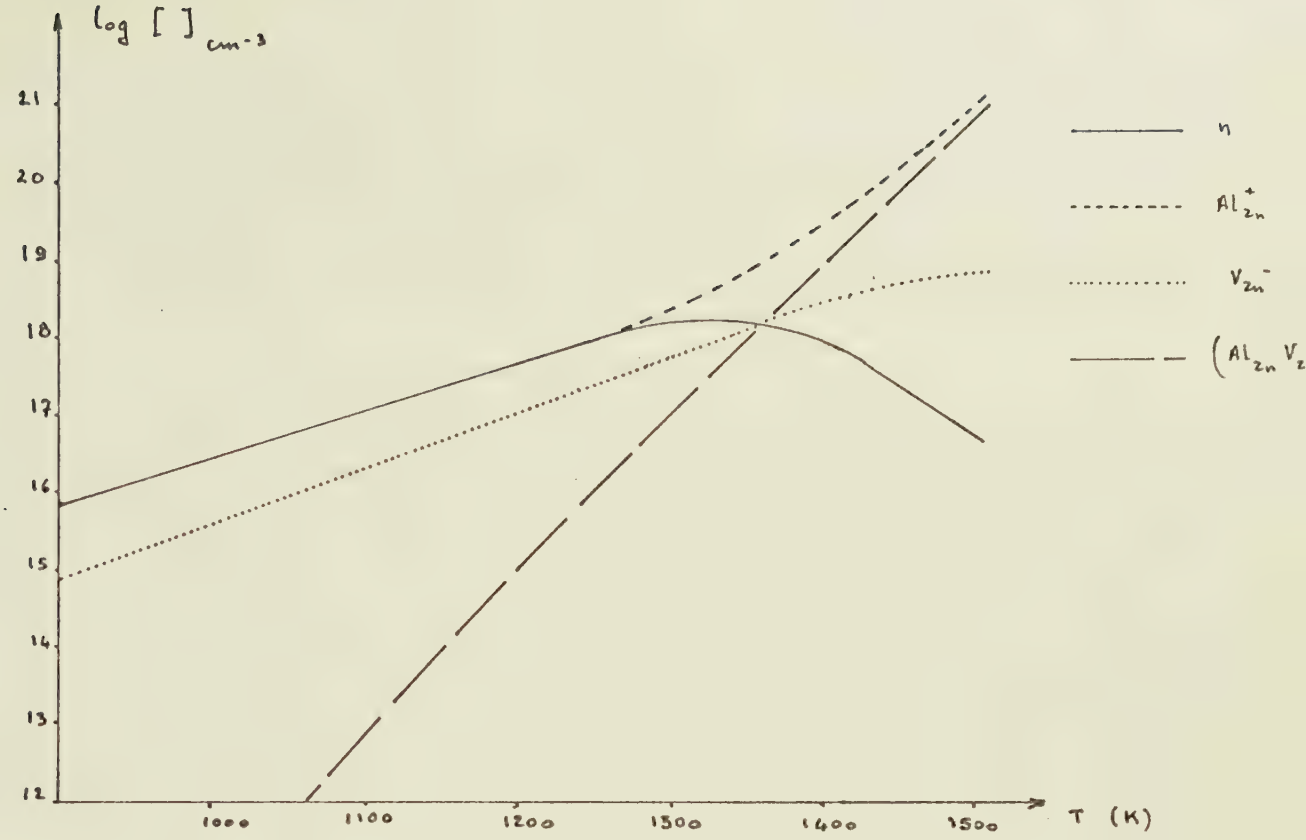


Figure III.3 - Diffusion sous pression d'équilibre. Concentration en fonction de la température.

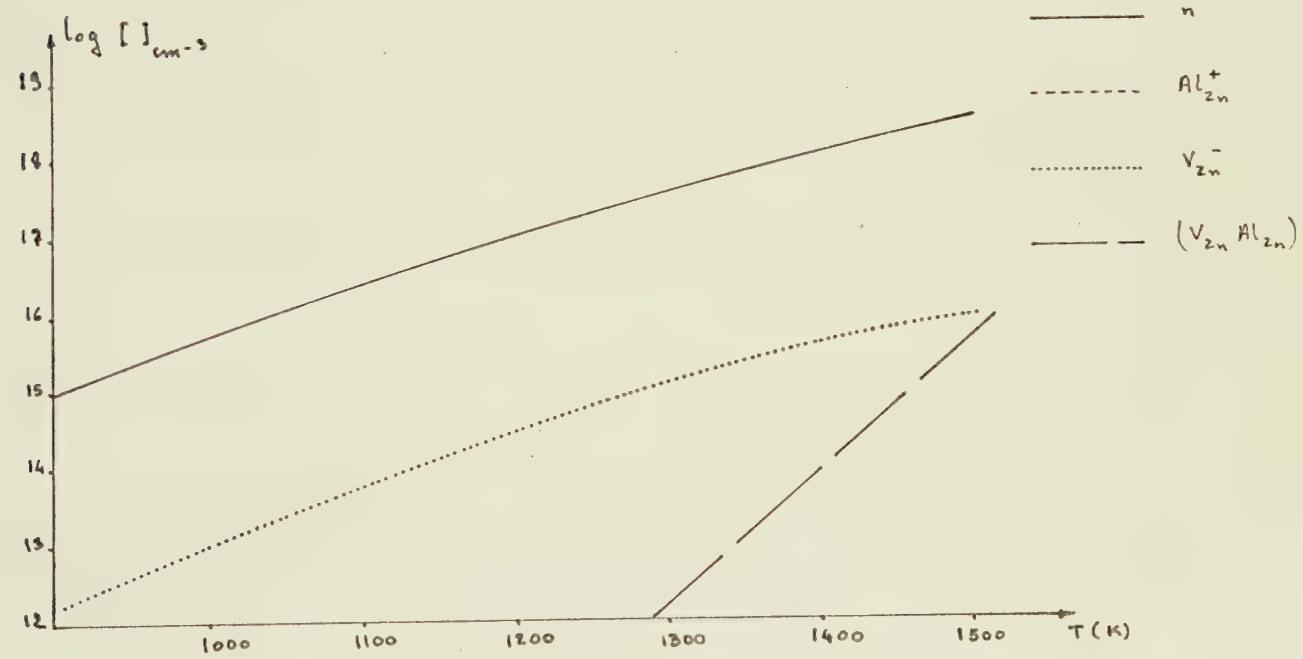


Figure III.4 - Diffusion sous pression saturante. Concentration en fonction de la température. Le matériau n'est pas compensé, les concentrations d'électrons libres et d'aluminium ionisés sont identiques.

Par contre, sous pression saturante de zinc, les lacunes de zinc ayant été défavorisées, centres et lacunes ionisés sont en moins grand nombre ; d'autre part, la concentration en porteurs libres est plus faible que dans le cas précédent parce que la pression saturante de zinc impose une concentration moins importante en aluminium.

La diffusion sous pression saturante de zinc peut sembler intéressante pour éliminer les centres (V_{Zn} Al_{Zn}). Il ne faut pas oublier que la pression saturante du zinc atteint vite des valeurs importantes. A 1250 K, où on calcule une densité de porteurs n = 2.10^{17} cm^{-3} pour une concentration de lacunes ionisées et de complexes valant respectivement 5.10^{14} cm^{-3} et 5.10^{8} cm^{-3} (ce qui donne une résistivité inférieure à 0,1 Ω.cm), la pression saturante de zinc est voisine de 2 atmosphères alors que celle d'aluminium atteint à peine 10^{-4} mm Hg. On se heure là encore à des difficultés technologiques. Cependant, la loi exponentielle de variation utilisée ici donne d'ailleurs des valeurs trop grandes. Il est donc possible que les concentrations de lacunes et de centres soient sous-estimées d'1 à 2 ordres de grandeur.

En résumé, le traitement numérique étudié ici donne des résultats cohérents avec les informations disponibles dans la littérature ainsi que les mesures décrites par la suite. Il permet de classer qualitativement les équilibres par ordre d'importance en fonction des conditions de température et de pression. Il souligne aussi les difficultés d'ordre technologique liées aux conditions de diffusion à partir d'une phase vapeur.

III.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR DES PLAQUETTES DE ZnSe DIFFUSES A HAUTE TEMPERATURE

III.3.1 - Mesures électriques - Comparaison avec les résultats précédents

	Profondeur de diffusion (μ)	Concentration d'Al en surface (At/cm^{-3})		Concentration n à 300 K (cm^{-3})		Mobilité (cm^2 v^{-1} s^{-1})	
		mesurée	calculée Fig.III.3 et III.4	mesurée	calculée Fig.III.3 et III.4	300 K	80 K
A	100	5.10^{19}	2.10^{19}	$4,0.10^{17}$	2.10^{18}	280	160
B	90	$<3.10^{19}$	6.10^{18}	$4,5.10^{17}$	2.10^{18}	210	140
C	100	$<3.10^{19}$	$1,3.10^{17}$	$2,6.10^{16}$	10^{17}	365	462
Valeurs maximales de la mobilité d'après Aven [37]						500	10 000

La profondeur de diffusion a été mesurée au microscope électronique à balayage en mode cathodoluminescent en prenant la limite de la luminescence self-activée [38]. L'incertitude relative de la mesure est de l'ordre de 10 %.

Les concentrations en surface ont été mesurées à la microsonde, la limite de détection de l'aluminium dans ZnSe est de l'ordre de 3.10^{19} cm^{-3}.

L'échantillon A a été diffusé sous pression d'équilibre à 1075°C (1350K) pendant 19 heures. Les valeurs mesurées et calculées des concentrations en aluminium sont comparables ; par contre il y a un demi ordre de grandeur entre les valeurs des concentrations de porteurs. Cet écart peut s'expliquer si on remarque que la valeur calculée ne tient pas compte de la variation de la concentration d'aluminium avec l'épaisseur alors que la valeur mesurée est une valeur moyenne. De plus, le rapport R_1/R_2 (§ I.2.1.1) caractéristique de la symétrie de l'échantillon est voisin de 2 ce qui indique des différences sensibles de concentrations entre plusieurs points situés à la même profondeur. Il n'a donc pas été possible de faire une étude de n en fonction de la profondeur. On peut aussi remarquer la variation de la mobilité avec la température, inverse de celle que l'on pourrait attendre si elle n'était limitée que par les phonons optiques [37].

L'échantillon B a été diffusé à la même température (1350K) sous une pression de zinc de 3,2 atmosphères pendant 18 heures. La concentration en surface de l'aluminium est interieure à la précision de la sonde. Les concentrations de porteurs libres sont similaires au cas précédent. L'homogénéité de l'échantillon est encore plus mauvaise $R_1/R_2 = 7,3$, les mobilités sont toujours très faibles.

L'échantillon C a été diffusé à 1000°C sous une pression de zinc de 1,5 at pendant 18 heures puis recuit en atmosphère de zinc pendant 60 heures à 900°C. On peut remarquer les valeurs plus importantes de la mobilité. Cet effet est probablement dû au recuit. L'homogénéité de l'échantillon est toujours très mauvaise ($R_1/R_2 = 8,6$).

L'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées semble suffisant pour permettre d'apprécier le nombre de centres complexes contenus dans le matériau. On peut même attribuer l'écart entre la mobilité théorique et les valeurs mesurées à la présence de ces défauts [39]. Leur effet est d'ailleurs très apparent en photoluminescence.

III.3.2 - Etude en luminescence de ZnSe diffusé à haute température

La figure III.5 montre le spectre de luminescence à température ambiante d'échantillons diffusés Al à 1075°C dans des conditions de pression différentes.

Quand la diffusion est faite sous pression de dissociation du ZnSe (spectre a) on obtient uniquement une bande large centrée à 6300 Å et de largeur 900 Å caractéristique de la luminescence self-activée dûe à l'aluminium [33].

Si la diffusion est faite sous pression saturante de zinc (spectre c), on voit apparaître une raie bleue à 4610 Å suivie par une bande verte centrée à 5650 Å avec une largeur à mi-hauteur de 750 Å. Pour une valeur intermédiaire de la pression, le spectre obtenu présente une bande très large (1100 Å) due au recouvrement des bandes à 6300 Å et à 5650 Å.

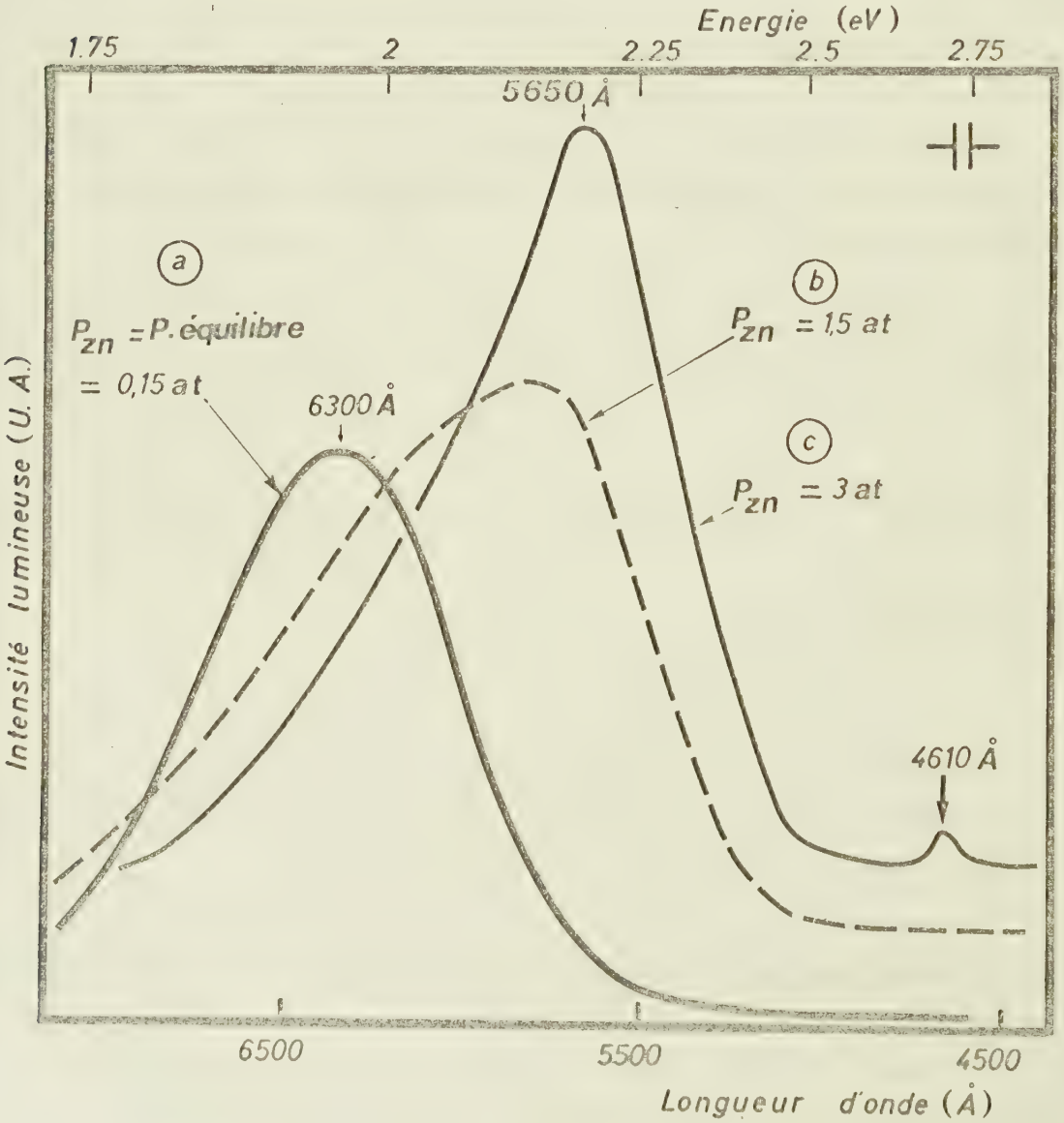


Figure III.5 - Photoluminescence à 300K d'échantillons diffusés aluminium à 1075°C sous différentes pressions de zinc.

Le spectre de luminescence relevé à 77 K (fig. III.6) met encore plus en évidence l'influence de la pression de zinc pendant la diffusion. L'augmentation de la pression entraîne une diminution de la bande orange, une intensification de la bande vert-jaune et des pics bleus. La bande orange est caractéristique de la luminescence self-activée des complexes formés par les lacunes de zinc et l'aluminium. En fait, la nature et le nombre des constituants de ce centre sont mal connus, de même que le type de transition responsable de la luminescence observée.

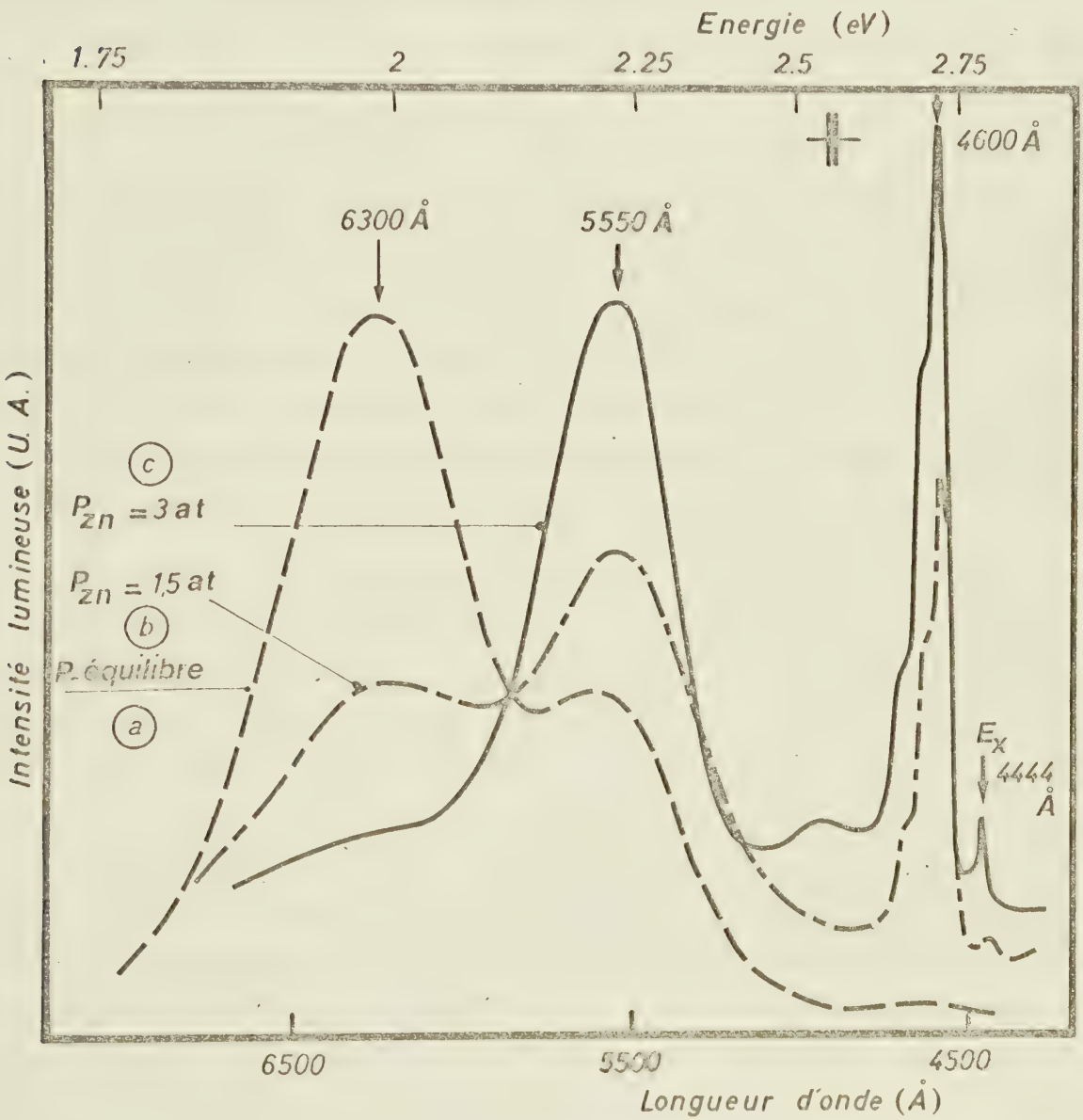


Figure III.6 - Photoluminescence à 77K d'échantillons diffusés aluminium à 1075°C sous différentes pressions de zinc.

Sur la composition du centre, on peut faire plusieurs hypothèses :

- association d'un lacune de zinc V_{Zn}^{-} et d'un atome d'aluminium Al_{Zn}^{+} comme ce que l'on trouve dans l'AsGa par exemple [40] pour former $(V_{Zn}^{-}\ Al_{Zn}^{+})$

- association d'un atome d'aluminium Al_{Zn}^{+} et d'un complexe $(V_{Zn}^{--}\ Al_{Zn}^{+})^{-}$ ou, ce qui revient au même, d'une lacune de zinc et de 2 atomes d'aluminium.

Ce type d'association serait spécifique aux composés II-VI où la lacune de l'élément métallique (ici le zinc) peut être doublement ionisée.

Le premier type de complexe est celui qui est le plus souvent décrit dans la littérature.

La nature de la transition est aussi sujette à hypothèses :

+ Recombinaison type donneur-accepteur où, par exemple, le centre complexe jouerait le rôle d'accepteur, l'état neutre $(V_{Zn}^{-}\ Al_{Zn}^{+})$ et l'état ionisé étant $(V_{Zn}^{--}\ Al_{Zn}^{+})^{-}$.

Recombinaison à l'intérieur du centre, le ZnSe ne servant que de matrice. L'état initial pouvant être décrit comme $(V_{Zn}^{-}\ Al_{Zn}^{+})$, et l'état final comme $(V_{Zn}^{\circ}\ Al_{Zn}^{\circ})$ où tout se passe comme s'il y avait transfert d'un électron de l'aluminium vers la lacune de zinc.

Ces deux types de recombinaison constituent des cas extrêmes : dans le premier, on assimile les états d'excitation de l'électron à des états hydrogénoïdes ne modifiant pas le réseau cristallin et pouvant interagir avec les phonons du réseau ; dans le deuxième cas, on considère une modification locale du cristal qui se comporte uniquement comme hôte. En fait, si les niveaux donneur et accepteur sont profonds, les orbitales électroniques correspondantes sont plus réduites et les fréquences de vibrations du réseau localement modifiées. Les transitions correspondantes peuvent donc présenter un élargissement sans structure discernable (par opposition aux répliques phonons et modes locaux dans GaP par exemple [41]). Ce type de transition est passible d'un modèle configurationnel [31] dans lequel les états neutre et excité de l'électron ne coïncident pas dans l'espace réel.

Si on suppose, comme cela a été fait au § III.2.1, que les centres sont du type (V_{Zn} Al_{Zn}), la présence de cette bande à température ambiante permet de compléter les résultats des mesures électriques.

D'autre part, le rendement quantique externe de luminescence à température ambiante de ce type d'échantillon est voisin de 6 % pour les échantillons oranges. Cette valeur permet de supposer, en tenant compte de l'indice du matériau, un rendement quantique interne proche de 100 % pour ce type de transition. Cette grande efficacité de luminescence est à rapprocher des constatations faites en mesure de mobilité. On peut en effet attribuer les faibles valeurs de mobilité mesurées à une diffusion des porteurs par ces complexes. La nature de la bande verte est un peu moins claire. S. Ibuki et al [49] ont montré par spectrométrie infrarouge la possibilité d'association de l'aluminium et de lithium pour former un centre. La luminescence obtenue est centrée à 5700 Å. Pour vérifier cette hypothèse, des échantillons ont été diffusés en présence de sodium ou de lithium. La figure III.11 comparant les spectres des deux échantillons dont l'un est diffusé en présence de sodium permet d'associer cette bande verte à un centre complexe faisant intervenir un accepteur et un atome de sodium. Ce point est repris par la suite.

On peut alors expliquer l'évolution des spectres avec la pression de zinc dans les figures III.5 et III.6. Sous pression d'équilibre, il y a formation d'un complexe (V_{Zn} - Al_{Zn}) ; quand la pression de zinc augmente, le nombre de lacunes de zinc diminue, il y aurait alors formation préférentielle de complexes du genre (Na_{Zn} - Al_{Zn}).

La luminescence en bord de bande est due à 77 K (fig. III.6), à des recombinaisons bande de conduction-niveau accepteur (2.695 eV) ou excitoniques (2.790 eV) et à 300 K (fig. III.5) à des recombinaisons bande à bande ou peut-être excitonique (2.690 eV).

III.3.3 - Conclusion sur la diffusion haute température

La diffusion d'aluminium à des températures élevées (> 1000°C) permet d'introduire dans le matériau une impureté donatrice. On peut ainsi obtenir du ZnSe de type n et conducteur ($\rho \simeq 5.10^{-2}$ Ω.cm). Par-contre, le traitement à haute température entraîne la création de centres complexes très actifs et ne permettent pas d'obtenir de luminescence bleue. L'utilisation d'une pression de zinc dans l'ampoule permet de diminuer le nombre de ces centres sans toutefois les faire disparaître.

Une autre méthode que l'on peut envisager consiste à diffuser à plus basse température ; les courbes de concentrations calculées pour une diffusion à 900 K montrent une disparition quasi-totale des centres (V_{Zn} Al_{Zn}). Cette possibilité est toutefois délicate d'emploi. En effet à des températures de l'ordre de 700°C la pression saturante de l'aluminium avoisine 10^{-6} torr, c'est-à-dire la pression résiduelle dans l'ampoule. On ne peut alors assurer une diffusion correcte. D'autre part les temps de diffusion, pour obtenir un échantillon utilisable, risquent de devoir être prolongés indûment. L'étape suivante a consisté donc à faire des diffusions basse température, la source de dopage étant liquide. L'aluminium liquide réagissant avec la silice il est devenu nécessaire de changer de dopant et de passer au gallium.

III.4 - DIFFUSION BASSE TEMPERATURE

La diffusion se fait aussi en ampoule scellée, la plaquette à diffuser étant maintenue dans le gallium liquide à l'aide d'une tige en silice placée à l'intérieur de l'ampoule. Ceci permet au ZnSe d'être bien mouillé par le gallium liquide. Les diffusions se font entre 600°C et 800°C.

III.4.1 - Qualité des échantillons diffusés

Si une diffusion en phase liquide permet de travailler à température plus basse, ce type de méthode introduit un problème nouveau : la dissolution du ZnSe dans le gallium. Cette dissolution prend plusieurs aspects suivant l'état de surface de la plaquette à diffuser, son orientation cristalline et la composition de la solution de gallium.

III.4.1.1 - Etat de surface (Fig. III.7)

Le ZnSe est un matériau de faible dureté. Un polissage mécanique laisse donc une couche écrouie d'épaisseur non négligeable. Après un séjour de 72 heures dans le gallium, on met en évidence des rayures de polissage

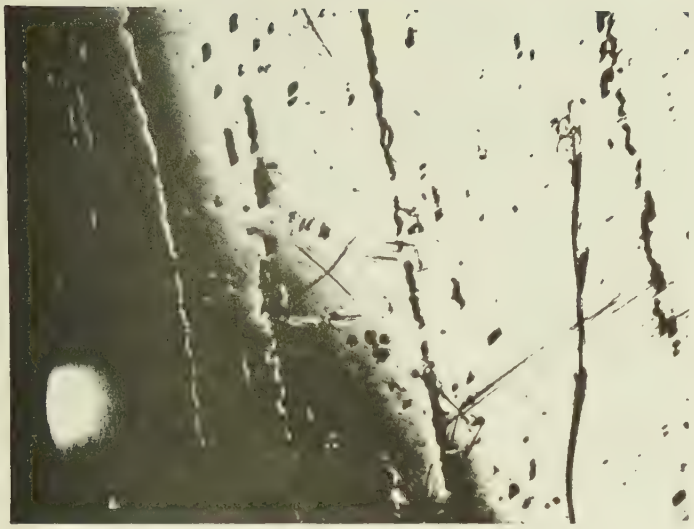


Figure III-7

Révélation des rayures de polissage après une diffusion Ga + 2 % Zn

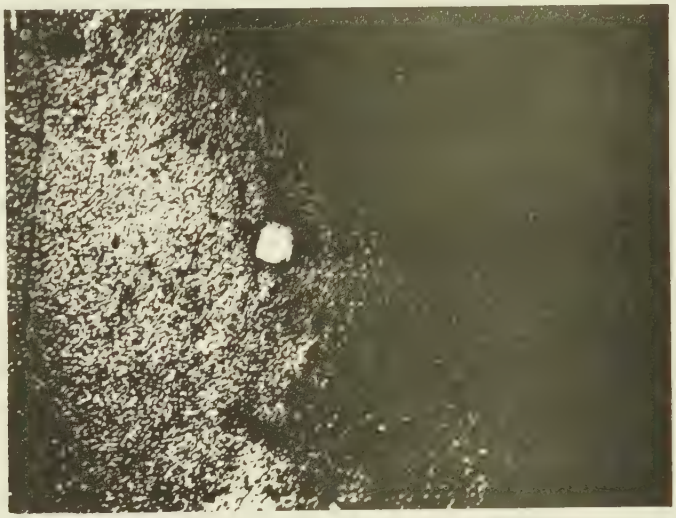
(x 80)

Figures III-8

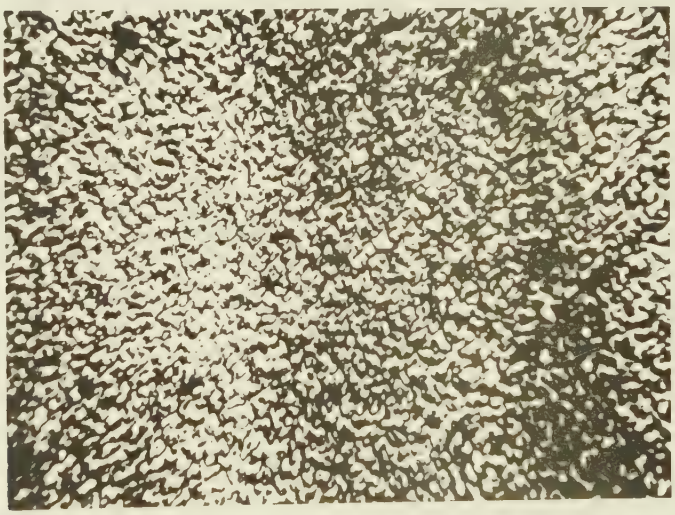
Mise en évidence de figures d'attaque après décapage au brome méthanol (x 80)

a) et b) face 100

c) face 110 et joints de grain



a)

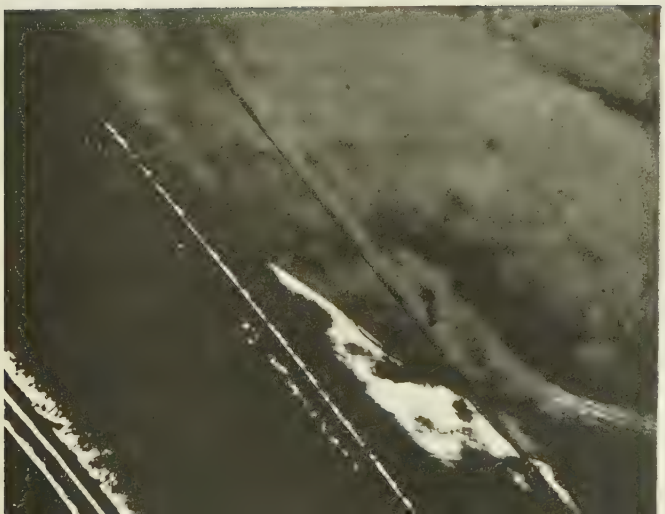


b)

(x 500)

c)

(x 80)



← Face 110

qui se trouvaient masquées par cette couche écrouie. Il est donc nécessaire de terminer la préparation avant diffusion des plaquettes par une attaque chimique. Le réactif employé est une solution de brome dans le méthanol contenant 0,3 % de brôme.

III.4.1.2 - Orientation cristalline (Fig. III.8,III.9)

L'orientation de la plaque constitue un paramètre important. Toutes les faces de l'échantillon ne sont pas attaquées de la même manière par le gallium. Sur une face de type 110, on voit apparaître des trous à flancs orientés à 90° et 135° par contre sur une face 100, les angles sont moins bien marqués. D'autre part la liaison Zn-Se ayant un caractère ionique, l'effet du gallium sera différent des deux côtés d'un échantillon à faces 111 par exemple (cet effet n'a pas été mis en évidence ici).

On peut aussi remarquer que la profondeur de diffusion dépend aussi de l'orientation de la face cristalline.

III.4.1.3 - Composition de la solution de gallium (Fig. III.9)

Plusieurs types de solutions de gallium ont été envisagés pour essayer de limiter la dissolution du ZnSe, aucune ne donnant encore satisfaction.

Solution de gallium pur : la photo n° III.9 a montre un exemple d'un échantillon de petites dimensions (40 mg) diffusé à 600°C dans 1,5 g de gallium. Au cours de la diffusion, l'échantillon a perdu 25 % de son poids.

Solution de gallium contenant 2 % de Zn : Le zinc est soluble en toutes proportions dans le gallium. Quand on fait une diffusion à partir de ce genre de solution, il n'y a plus de variation de masse du ZnSe ; par contre on voit apparaître des figures d'attaques localisées, caractéristiques de l'orientation des faces (photos III.8 a,b et III.9 c,d). De plus, les essais effectués ont tendance à montrer que le zinc limite la diffusion du gallium.

Solution de gallium contenant du ZnSe : Pour être efficace, une telle solution doit être préparée et homogénéisée à la température d'utilisation, ce qui pose quelques problèmes d'ordre technologique (creuset à tiroir, etc...).

Une dernière caractéristique physique des plaquettes susceptible d'influer sur la diffusion du gallium est la présence de plans de maclages. La nature exacte du phénomène n'est pas encore claire. Ce point, mis en évidence, par des mesures électriques sera repris plus loin.

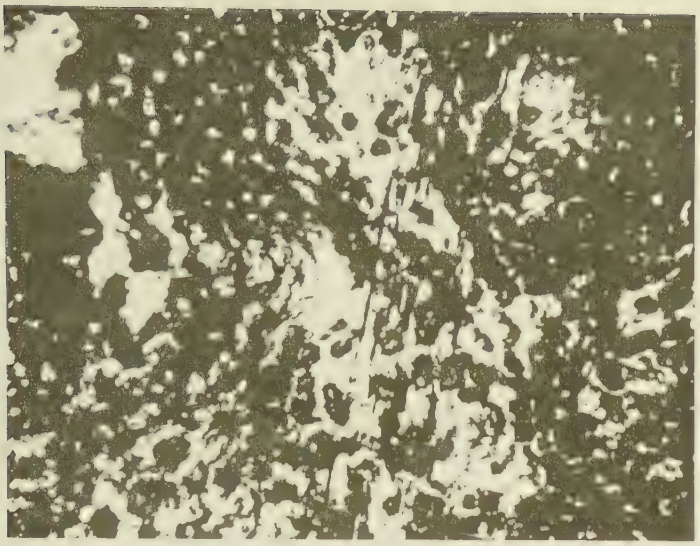


Figure III 9 a)

Face 100 après diffusion dans du gallium pur (x 280)

Figure III 9 b)

Face 100 après diffusion dans une solution de Ga contenant 2 % de zinc (x 280)

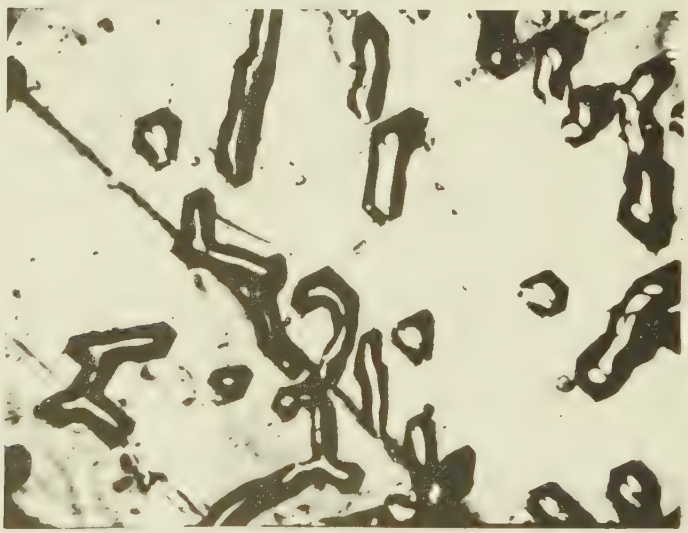


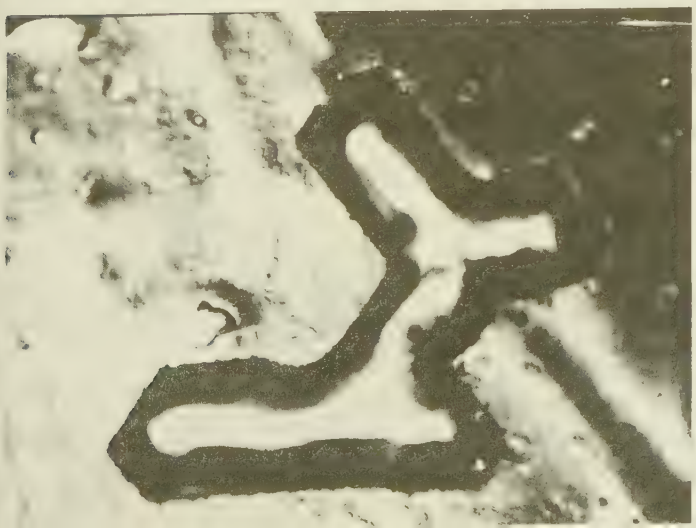
Figure III 9 c et d)

Face 110 après diffusion dans une solution de Ga contenant 2 % de zinc (x 280)

c)

d)

(x 500)



III.4.2 - Luminescence des échantillons diffusés gallium
Etude en surface (Fig. III.10)

A 300 K et 77 K, le spectre de photoluminescence des échantillons diffusés gallium est caractérisé par une bande jaune très intense (spectres a et b). Cette bande est due à la combinaison de celles, orange et jaune-verte, qui ont été mises en évidence sur les échantillons dopés aluminium.

Par contre, si un recuit des échantillons dopés à haute température n'avait pas d'influence sur les spectres correspondants, ce n'est pas le cas pour les plaquettes diffusées à basse température (spectres c et d).

La figure III.10 permet la comparaison des spectres d'un échantillon diffusé à 600°C pendant 24 heures avant et après un recuit à 600°C pendant 70 heures en atmosphère de zinc. On peut distinguer deux effets sur le spectre obtenu à température ambiante :

- l'intensité de la luminescence orange ou jaune est réduite d'un facteur 50

- il apparaît une raie bleue à 4610 Å qui n'était pas détectable avant le recuit.

Sur les spectres tracés à 77 K, cet effet est encore plus prononcé ; l'échantillon recuit ne présente plus qu'une raie bleue intense.

L'étude détaillée de la partie haute énergie des spectres précédents permet de préciser la nature des transitions responsables.

III.4.2.1 - Température ambiante (fig. III.10)

La luminescence bleue mise en évidence sur l'échantillon recuit est centrée à 2,690 eV (valeur identique à celle trouvée sur ZnSe : Al) avec une largeur de 50 meV. Cette valeur est voisine (2 700 eV ± 5 meV) [42], de celle mesurée en réflectivité et correspondant à l'anihilation de l'exciton libre. La largeur importante de cette raie peut être attribuée à un recouvrement entre la raie excitonique et celle due à une transition bande à bande. Cette hypothèse est suggérée par la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton (20 meV) comparée à kT (25 meV).

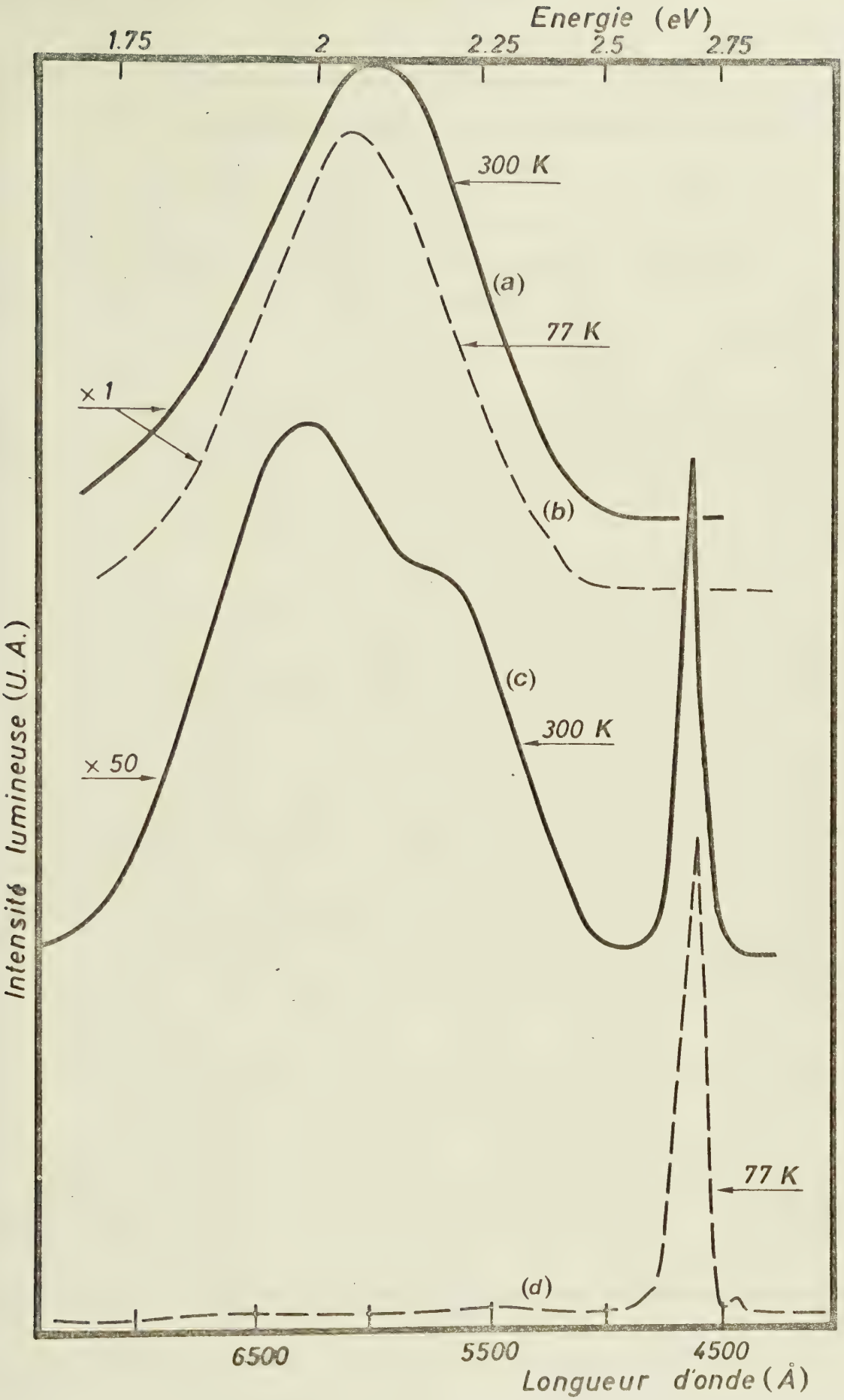


Figure III.10 - Photoluminescence d'échantillons diffusés gallium à 600°C pendant 24 heures

a) b) avant recuit

c) d) après recuit (600°C pendant 70 h en présence de zinc)

III.4.2.2 - Température de l'azote liquide (fig. III.11)

Le spectre de ce même échantillon est essentiellement formé d'une raie fine à 2,790 eV correspondant à l'anihilation de l'exciton libre et d'une structure comportant une raie (A) à 2,698 eV suivie de répliques phonons. En accord avec les cinétiques de transitions décrites par Dean [43] ces recombinaisons sont attribuées à des transitions du type bande de conduction - niveau accepteur.

On peut estimer l'énergie d'ionisation de l'accepteur en calculant la différence entre la largeur de bande interdite et l'énergie du maximum de A. On obtient, en tenant compte de l'énergie de liaison de l'exciton libre (20 meV) :

$$E_A \simeq (2,790 + 0,020) - 2,698 = 0,112 \text{ eV}.$$

Cette valeur correspond à la valeur hydrogénoïde du tableau II.1. Toutefois, la précision de ce résultat ne dépasse pas 5 % comme on le verra plus tard.

Pour essayer de préciser la nature de l'accepteur, nous avons volontairement diffusé du gallium en présence de sodium. Le spectre obtenu (fig. III.11.C) est très semblable mais ne permet pas d'identifier formellement le sodium. Il faudrait étudier les raies d'excitons liés à différents accepteurs (Na, Li, P...) pour préciser ce point. On peut simplement supposer qu'au cours de la diffusion, il y a eu pollution, probablement par une impureté alcaline (Na, Li).

III.4.2.3 - Température de l'hélium liquide (fig. III.12)

Le spectre, obtenu sur un clivage, comporte les raies excitoniques du matériau brut suivi d'une structure formée d'une raie (B) centrée à 2,695 eV et de ses répliques phonons. Cette raie, toujours d'après Dean [43], doit être attribuée à une recombinaison donneur-accepteur. Son maximum est de 107 meV de la raie correspondant à l'annihilation de l'exciton libre (2,802 eV).

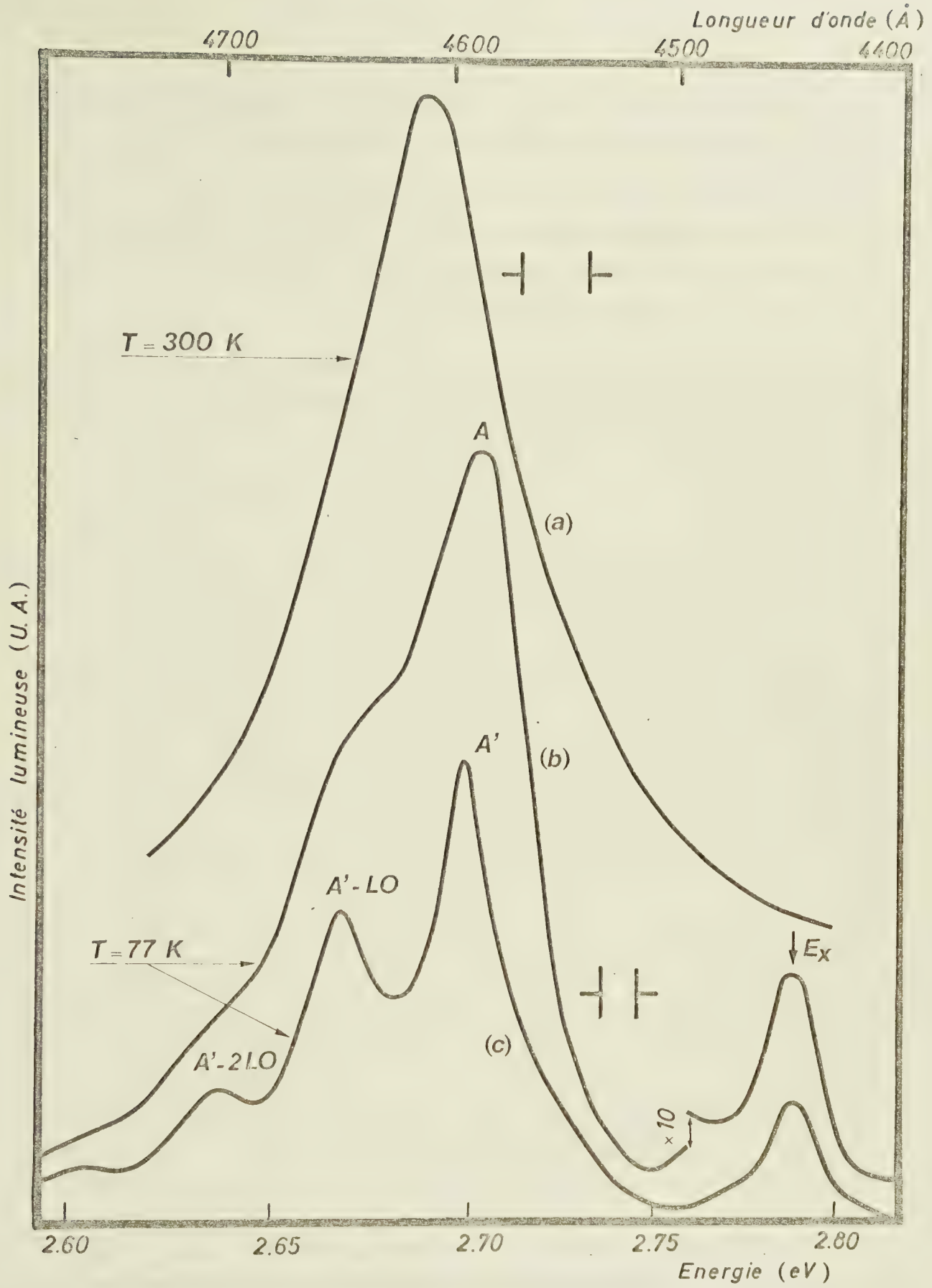


Figure III.11 - a) b) partie haute énergie des spectres III.10 b et d

c) spectre d'un échantillon volontairement diffusé en présence de sodium à 700°C pendant 24 heures

Pour déterminer l'énergie d'ionisation du donneur, il faut comparer la position du maximum de la raie A et du pied de la raie B :

le maximum de A est situé à 82 meV de l'exciton libre

la largeur à mi-hauteur de B vaut 10 meV, en prenant un décalage de 10 meV entre le sommet et le pied, on obtient 107 + 10 = 117 meV, entre le pied basse énergie de B et l'exciton libre.

La différence entre ces deux valeurs donne 117 - 82 = 25 meV, ce qui correspond, étant donnée la précision de la détermination, au niveau hydrogénoïde du tableau II.1 (27 meV).

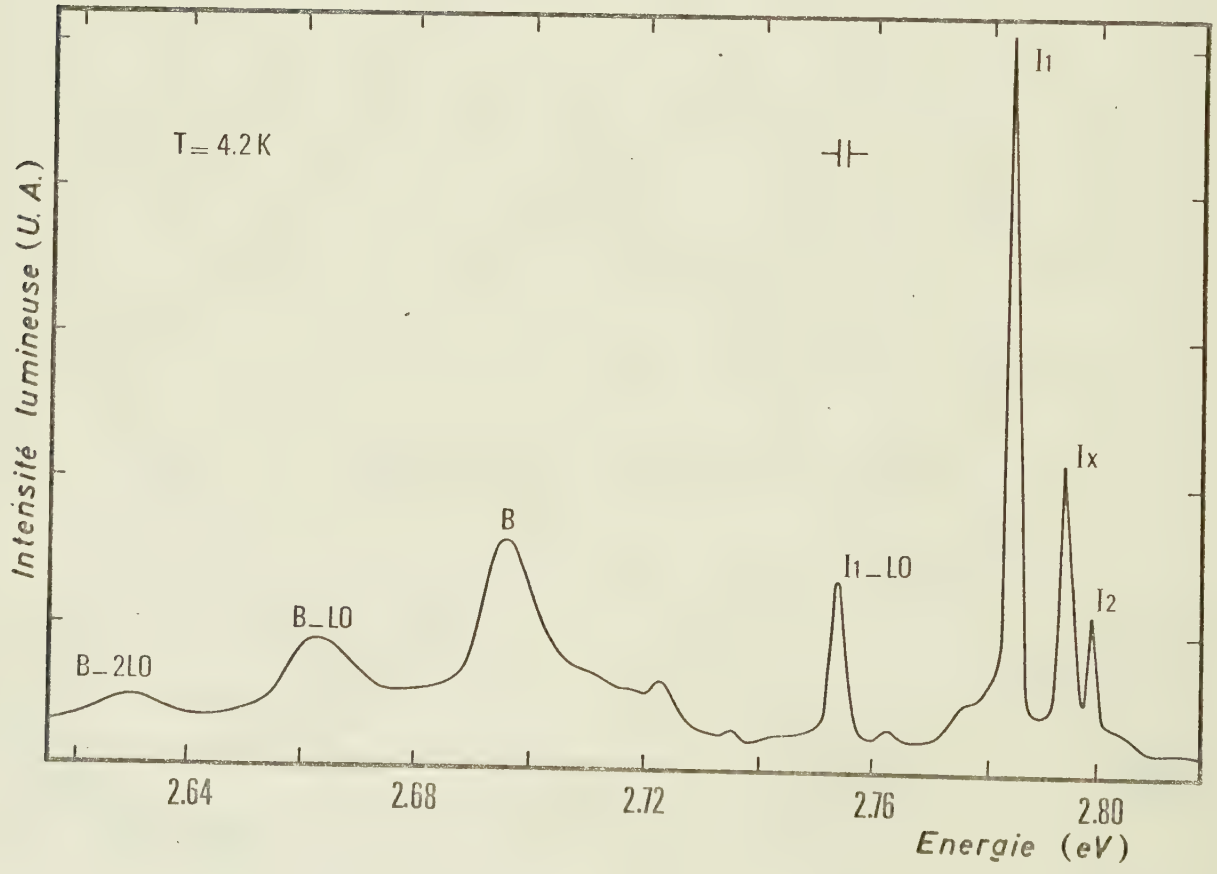


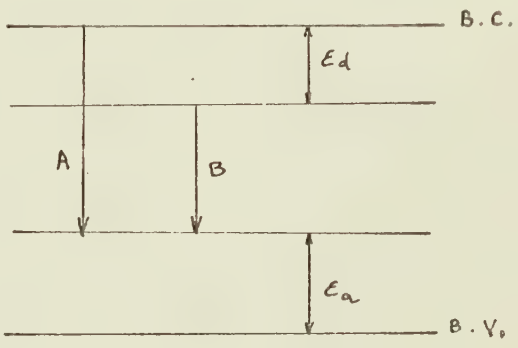
Figure III.12 - Photoluminescence à 4,2K d'un échantillon diffusé gallium à 600°C et recuit en présence de zinc à 600°C pendant 20 heures.

III.4.2.4 - Evolution en fonction de la température

Pour préciser le passage de la raie A à la raie B, plusieurs spectres ont été tracés à des températures intermédiaires (fig. III.13) pour un échantillon diffusé dans une solution de gallium contenant 2 % de zinc à 650°C et recuit à la même température pendant 80 h en atmosphère de zinc.

A 4,2 K, le spectre est composé de la raie B (2,690 eV) suivie de ses répliques phonons. A 100°K le spectre ne fait plus apparaître que la raie A (2,705 eV) suivie de ses répliques.

Pour des températures intermédiaires, le spectre comprend les deux systèmes avec des intensités dépendant de la température. On peut remarquer d'une part la variation des positions des maxima par rapport aux spectres des paragraphes précédents (probablement dus à des variations de concentration de dopant),



d'autre part un point déjà mis en évidence par Dean[43] : la très faible variation de la position des maxima A et B quand la température varie, contrairement à ce que l'on pourrait attendre des variations de la bande interdite avec la température (0,4 meV par K).

Ceci permet d'attirer l'attention sur le fait qu'il est délicat d'essayer d'obtenir avec précision les valeurs de ε_d et ε_a à partir de ce type de spectre. L'énergie de recombinaison donneur-accepteur dépend de la distance entre donneur et accepteur dans le cristal et ne permet donc pas de déterminer ε_d comme étant la différence d'énergie entre (A) et le pied basse énergie de (B) (on trouverait ici 27 meV alors que la valeur reconnue est 30 meV[44]). D'autre part la cause de l'élargissement de la raie A (20 meV) n'est pas clairement connue et est probablement due à une interaction avec les phonons du réseau[43] ; ceci ne permet pas non plus de déterminer ε_a comme la différence de l'énergie de bande interdite et de la raie B. En fait la détermination précise des énergies ε_d et ε_a est assez délicate optiquement : on ne peut obtenir, par l'étude du spectre des paires discrètes du système donneur-accepteur, que la valeur de $\varepsilon_d + \varepsilon_a$. Pour obtenir ε_a, on peut étudier l'évolution en fonction de la température de l'intensité des recombinaisons bande de conduction-niveau (système A),

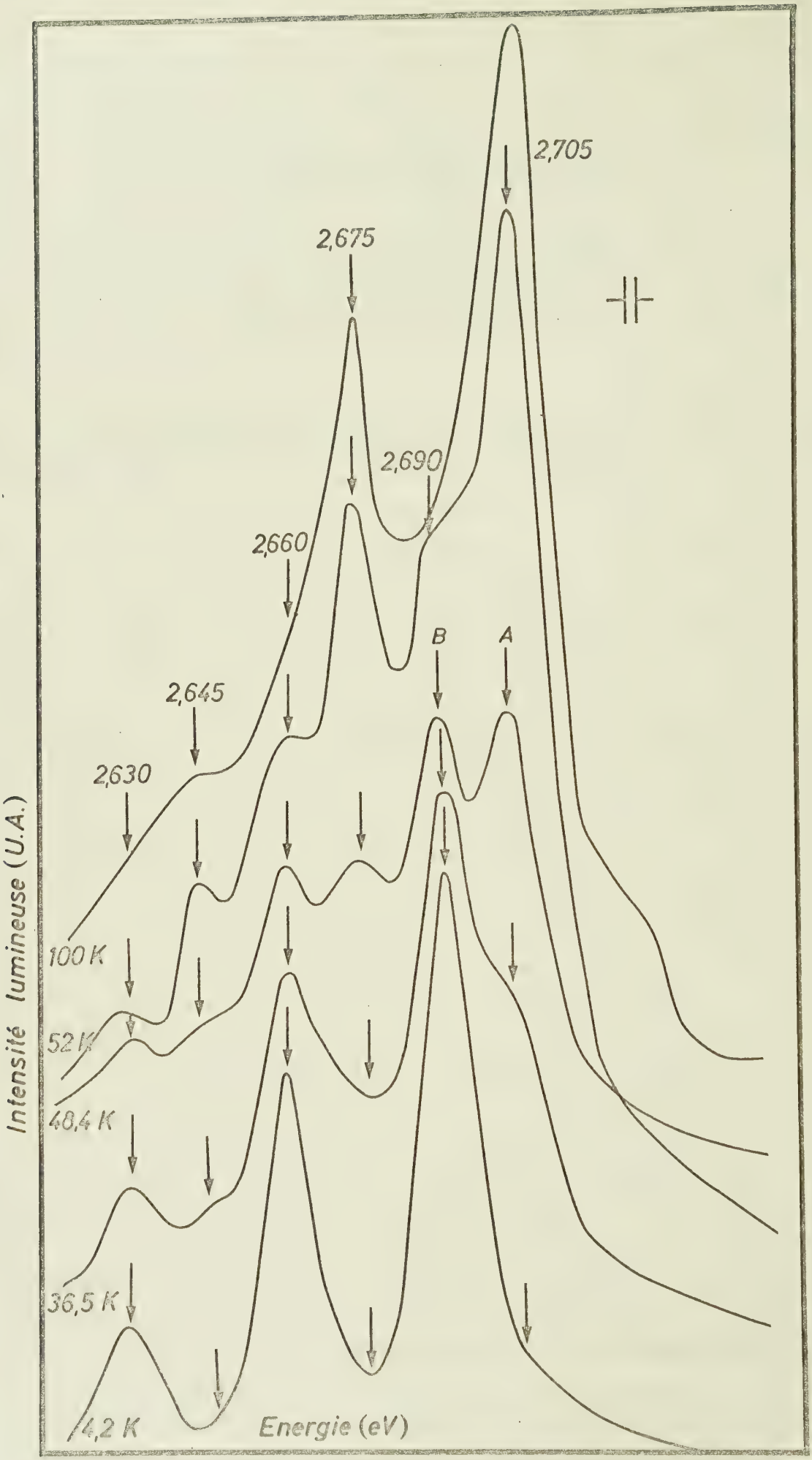


Figure III.13 - Evolution en fonction de la température des systèmes Donneur-Accepteur et Bande de conduction-Niveau accepteur.

mais la précision obtenue est en général faible (10 %). En fait, seules des mesures de la concentration de porteurs libres en fonction de la température permettrait d'évaluer ε_d. Ces mesures n'ont pu être faites par suite des dimensions trop faibles (< 4 mm) des monocristaux étudiés.

Cette étude de la luminescence du ZnSe diffusé et recuit à basse température confirme la possibilité d'obtenir un matériau dopé émettant à température ambiante de la lumière bleue. Pour rendre ce matériau utilisable, il faut préciser et améliorer les conditions de la diffusion à partir d'une phase gallium liquide. L'étude, en luminescence, si elle montre la possibilité d'obtenir du bleu, a aussi montré l'inhomogénéité des échantillons diffusés. Les spectres ont, en effet, été tracés pour des zones intéressantes dans les plaquettes diffusées. L'utilisation de ZnSe dans un dispositif passe par une étape de mise au point des traitements thermiques décrits plus haut, étape nécessaire pour assurer une bonne répétitivité des propriétés du matériau.

III.4.3 - Mesures électriques

L'attaque des faces et les inhomogénéités de surface sont encore plus évidentes en mesures électriques. Pour atténuer ces défauts, les échantillons ont été recuits en atmosphère de zinc. Les résultats obtenus sont encore peu reproductibles et d'interprétation souvent délicate.

	Profondeur de diffusion (μ)	R_1/R_2 (cf.I.2.1.1)	n à 300 K cm^{-3}	Mobilité à 300 K ($cm^2\ v^{-1}\ s^{-1}$)	Mobilité à 80 K ($cm^2\ v^{-1}\ s^{-1}$)
ech non recuit A	15 μ	3,2	$2,7.10^{16}$	72	85
ech recuit B	15 μ	1,07	$8,5.10^{17}$	408	5070

L'échantillon A a été diffusé pendant 70 heures à 600°C à partir d'une solution de gallium contenant 1 % de zinc. Bien que ses propriétés électriques soient assez mauvaises, une étude plus approfondie en fonction de l'épaisseur est présentée plus loin.

L'échantillon B a été diffusé dans les mêmes conditions puis recuit pendant 70 heures sous pression saturante de zinc. On peut remarquer d'une part la meilleure homogénéité de l'échantillon ainsi qu'une remarquable amélioration de la mobilité. Malencontreusement ce type de résultats n'est pas reproductible.

L'échantillon A a été soumis à une série de décapages successifs. Ceci a permis de mesurer les variations de la résistivité en fonction de l'épaisseur. En même temps, une série de spectres de photoluminescence à 300K met en évidence les variations du rapport des intensités de la luminescence intrinsèque et de la luminescence self-activée (fig. III.14).

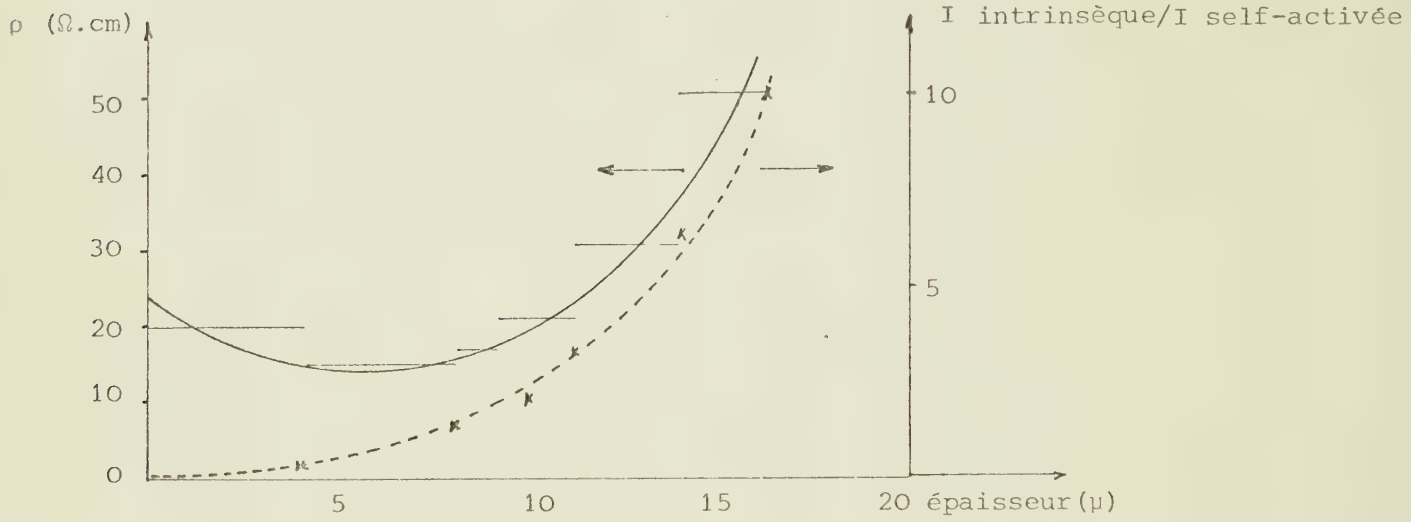


Figure III.14 - Variations de la résistivité et des intensités de la luminescence bleue et rouge en fonction de l'épaisseur (les intensités de luminescence ne tiennent pas compte de la courbe de réponse du système de mesure).

On met en évidence la présence d'une couche superficielle perturbée. La résistivité décroît d'abord puis augmente. Simultanément le rapport des intensités de luminescence intrinsèque et self-activée augmente. Il serait extrêmement intéressant de pouvoir suivre l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de l'épaisseur, de dégager l'influence des centres complexes sur la limitation de cette mobilité. Ceci devrait permettre de préciser la concentration idéale de donneurs à introduire dans le matériau. En fait, l'inhomogénéité de l'échantillon ne permet pas d'étudier la variation de la mobilité donc de la densité de porteurs avec l'épaisseur.

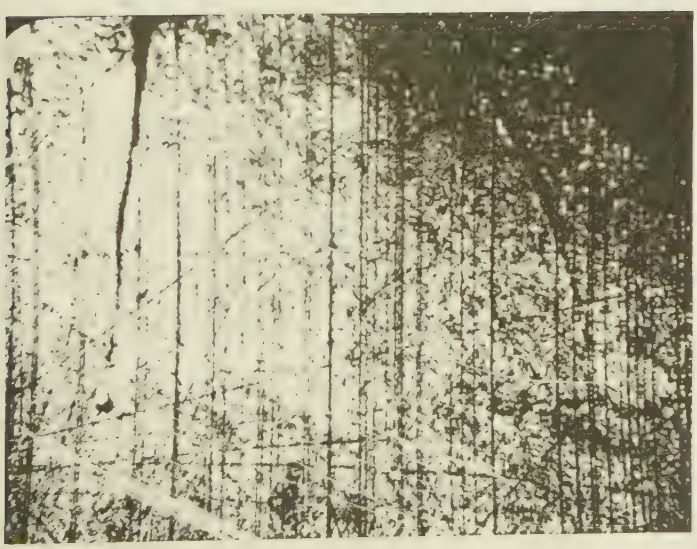
Figures III-15

a) $\rho \simeq 1\ \Omega.cm$

(x 80)

b) $\rho \simeq 50\ \Omega.cm$

(x 80)



c) $\rho > 10^6\ \Omega.cm$

(x 80)

Une remarque, pour terminer les constatations faites sur les propriétés électriques, concerne la présence de plans de mâclage.

Une série de 3 photos de la Fig. III.15 montre des échantillons, comportant une densité de mâcles allant en croissant, diffusés dans les mêmes conditions, (diffusion Ga + 2 % de Zn, 70 heures à 600°C). Les résistivités mesurées sur ces échantillons augmentent en même temps que le nombre de défauts observés. Il est toutefois difficile de préciser si les valeurs importantes de résistivités mesurées sur un échantillon très mâclé sont dues directement aux défauts ou si ces défauts ont entraîné une diffusion tellement inhomogène que l'échantillon n'est pratiquement pas dopé.

C H A P I T R E IV

- CONCEPTION DU DISPOSITIF -

La définition exacte d'un dispositif électroluminescent bleu n'est pas actuellement à notre portée étant données les propriétés du matériau de départ. On peut toutefois préciser un certain nombre de directions d'étude à la lumière des propriétés connues du ZnSe. Le principe même de l'électroluminescence consiste à injecter dans un matériau des porteurs de charges hors d'équilibre, le retour à l'équilibre se faisant par émission de lumière. La première étape de la définition du dispositif consiste donc en l'élaboration d'une structure permettant l'injection de porteurs de charges soit minoritaires, soit très énergétiques et pouvant entraîner l'ionisation par choc du semiconducteur. La structure la plus couramment employée et en tous cas la seule développée utilise le premier mode d'injection à l'aide d'une jonction, entre un semiconducteur de type p et un de type n, polarisée en direct. On peut envisager deux possibilités :

- Homojonction p-n dans le ZnSe : Ceci suppose l'utilisation de ZnSe de type p. La longueur de diffusion des trous étant plus faible que celle des électrons, les recombinaisons s'effectuent dans la zone p. Pour que le rendement de luminescence soit intéressant, il faut donc un matériau de type p, de bonne qualité cristalline et de dopage contrôlé. La difficulté de mise au point de ces conditions sur du ZnSe type n est déjà grande, d'autre part, le changement de type n'est pas une opération aisée. De plus, les valeurs de résistivité du ZnSe de type p qui ont été publiées sont de l'ordre de 10^5 Ω.cm.

Les résultats de Nojima [45] sur du ZnSe diffusé phosphore, de Park sur du ZnSe implanté lithium [46] ou phosphore [47], ne sont pas en faveur d'une homojonction p-n dans ZnSe. Par contre, Robinson et al [1] ont décrit dernièrement des structures p-n électroluminescentes dans ZnSe et ZnS_xSe_{1-x}. Les conditions exactes d'obtention du type p ne sont pas très claires (diffusion d'indium ou gallium dans un matériau dopé à l'iode). Bien que fonctionnant dans des conditions apparemment non optimales (qualité optique médiocre de la zone p, recombinaisons radiatives essentiellement dans la région n) le rendement de ces diodes à jonction p-n (ZnSe ou ZnS_xSe_{1-x}) serait supérieur à 1%.

- Hétérojonction p-n avec ZnSe type n : Ce type de structure présente deux inconvénients. Le premier est lié à la fabrication d'une hétérostructure de bonne qualité, le deuxième est dû au diagramme d'énergie d'une hétérojonction. Il n'est pas possible d'injecter "thermiquement", à partir d'une hétérojonction polarisée en direct, des porteurs hors d'équilibre d'un matériau de faible bande interdite dans un matériau de grande bande interdite. Ceci veut dire que la zone de

recombinaison est celle du semiconducteur ayant la plus petite largeur de bande interdite. Si on veut donc une électroluminescence bleue, il faut utiliser avec ZnSe un matériau de type p et de bande interdite plus grande. Or, il n'existe pas actuellement de semiconducteur de ce genre sauf peut-être SiC ; or les propriétés optiques et électriques de ce matériau sont moins contrôlées que celle de ZnSe. Il faut aussi signaler les résultats obtenus par Fujita [48] avec des hétérojonctions ZnSe-ZnTe bien que l'origine de l'électroluminescence bleue de ses diodes ne soit pas encore élucidée.

Deux autres types de jonction ont été envisagés utilisant comme deuxième matériau un métal : structure métal-semiconducteur (type Schottky) et structure métal-isolant-semiconducteur. Après une discussion sur les possibilités d'injection de ces structures on présentera les résultats qui ont été obtenus.

IV.1 - STRUCTURE METAL-SEMICONDUCTEUR

IV.1.1 - Description

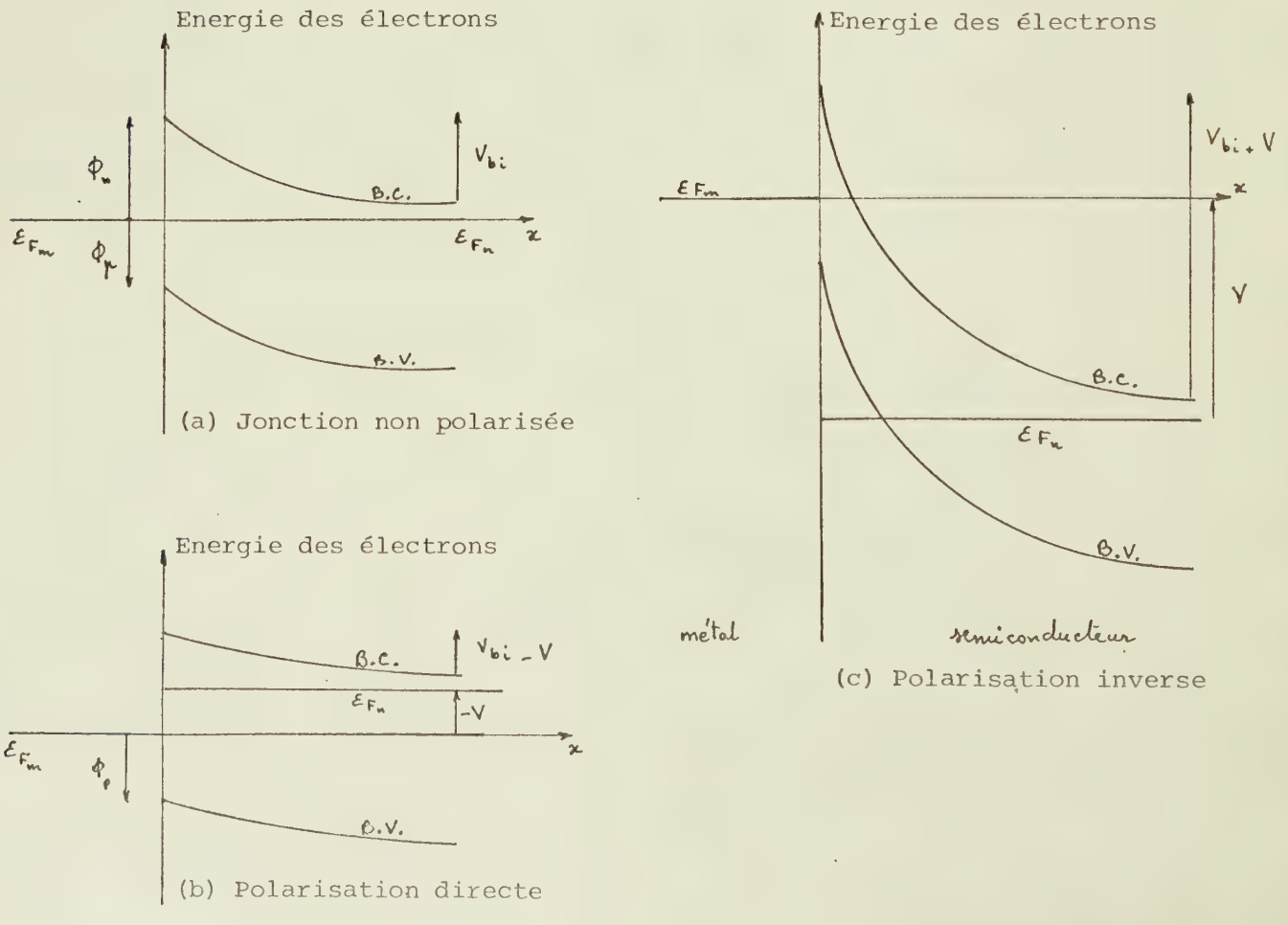


Figure IV.1 - Jonction métal-semiconducteur

Une structure métal-semiconducteur (Fig. IV.1) présente une barrière de potentiel ϕ_n pour le passage des électrons du métal dans le semiconducteur et ϕ_p pour le passage des trous du semiconducteur dans le métal. Ces deux hauteurs de barrière ne dépendent pas des positions des niveaux de Fermi, donc de la différence de potentiel appliquée entre le métal et le semiconducteur. Il y a donc toujours une barrière pour la circulation du courant dans le sens semiconducteur-métal.

Par contre, la barrière pour les électrons libres du semiconducteur allant vers le métal est $V_{bi} - V_p$ où V_p est une tension de polarisation comptée positivement quand le métal est polarisé positivement par rapport au semiconducteur. Cette hauteur de barrière peut être diminuée de façon à permettre le passage des électrons du semiconducteur dans le métal, l'énergie ϕ_n supplémentaire de ces derniers étant perdue d'une manière non radiative par collisions dans le métal. La hauteur de barrière pour les trous allant du métal vers le semiconducteur est $\phi_p + V_{bi} - V$. La tension maximale applicable à la jonction est imposée par la courbure de la bande de conduction : ($V_{max} = V_{bi}$) or pour cette valeur il reste une hauteur ϕ_p de barrière pour les trous. Pour espérer avoir injection de trous, porteurs minoritaires, dans le semiconducteur, il faudrait une jonction dans laquelle ϕ_p soit voisin de kT.

En négligeant les états d'interface, on peut écrire avec Sze [50] ϕ_p sous la forme :

$$\phi_p = E_g - \phi_n = E_g - (\phi_m - \chi)$$

avec ϕ_m travail de sortie des électrons du métal (énergie d'ionisation du métal)

χ affinité électronique du semiconducteur (énergie à fournir à un électron du semiconducteur pour l'enlever de la bande de conduction)

Le métal ayant le ϕ_m le plus important et le plus facile à déposer est l'or, la hauteur ϕ_n qu'il impose est 1,36 eV [50] ce qui donne ϕ_p = 1,34 eV. Cette valeur est trop importante pour qu'il puisse y avoir injection de trous thermiquement du métal dans le semiconducteur. Une diode Schottky, Au-ZnSe, sans état d'interface, polarisée en direct, n'est donc pas une structure électroluminescente.

Si une tension de polarisation inverse peu importante est appliquée à la jonction, elle n'aura pour effet que d'augmenter les hauteurs de barrière. Une valeur plus importante de cette tension peut entraîner une courbure des bandes telle que le champ électrique associé soit suffisamment important pour permettre l'ionisation du semiconducteur. Les électrons ainsi créés d'une part entraînent une ionisation par choc, d'autre part permettent aux électrons du métal de pénêtrer dans le semiconducteur où ils participent d'ailleurs aux mécanismes d'ionisation.

IV.1.2 - Etude expérimentale des diodes Schottky Au-ZnSe

Ces diodes ont été obtenues à partir de barrettes de ZnSe diffusées aluminium à 1075°C pendant 16 heures, sous une pression de zinc de 3,2 atmosphères (échantillons du type B chapitre III.3.1).

Le dispositif comprend un contact ohmique In-Hg sur une face, l'autre face ayant reçu un dépôt d'or est soudée sur une embase dorée à l'aide d'un alliage or-étain.

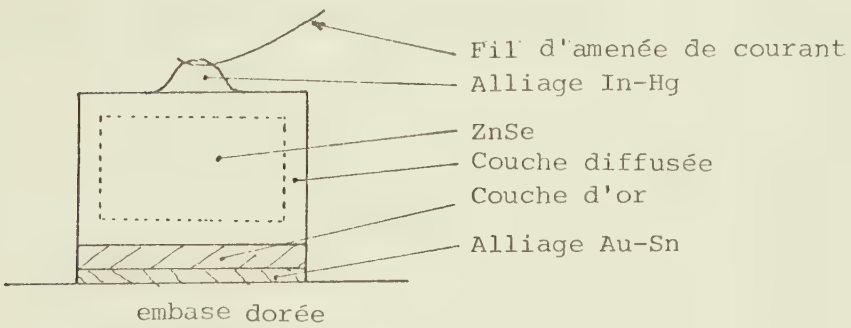
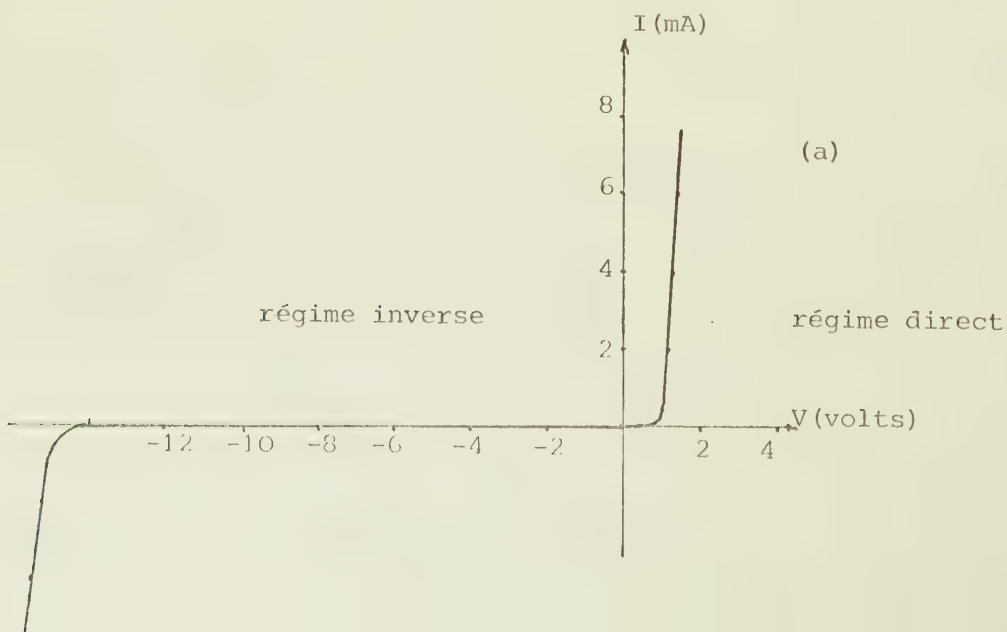
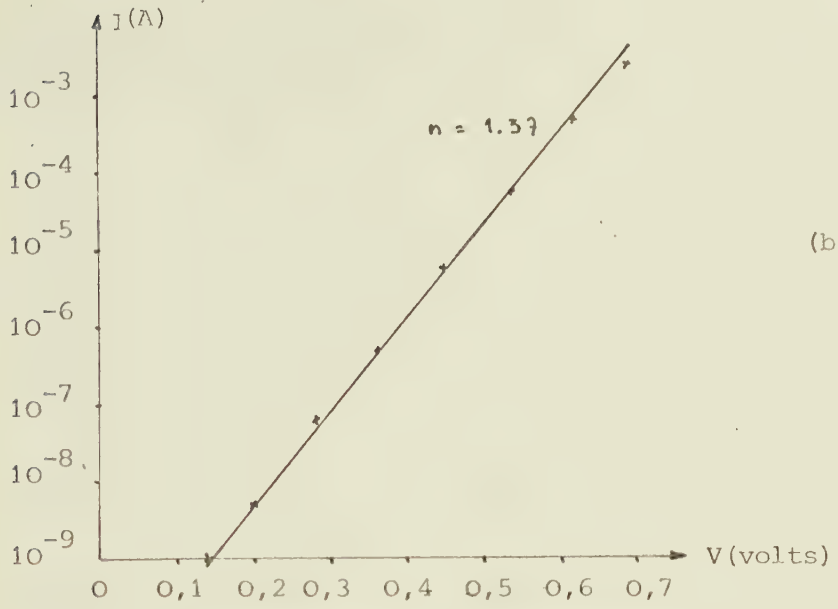


Figure IV.2 - Schéma de montage d'une diode Au-ZnSe

La qualité du contact Schottky a été mise en évidence en étudiant la caractéristique courant-tension (fig. IV.3.a). En inverse, le courant reste inférieur à 1 µA tant que l'on n'est pas en régime d'avalanche (15 volts). En direct, la forme théorique de la courbe est donnée par $I \alpha \exp\left(\frac{q\,V}{nkT}\right)$, la valeur de n étant variable avec l'état de l'interface métal-semiconducteur.



La figure IV.3.b permet de mesurer une valeur n = 1,37 proche de la valeur théorique n=1.



(b) Caractéristique directe

Figure IV.3 - Caractéristique I-V d'une jonction Au-ZnSe
n est défini par $I \alpha \exp\left(\frac{q\,V}{nkT}\right)$

De plus, les mesures de capacité en fonction de la tension ont permis de déterminer la hauteur de barrière V_{bi}. Une caractéristique $1/C^2 = f(V)$ est représentée sur la figure IV.4. Elle permet de mesurer V_{bi} = 1,39 v, valeur qui est très proche de celle donnée par Sze[50] (1,36 v).

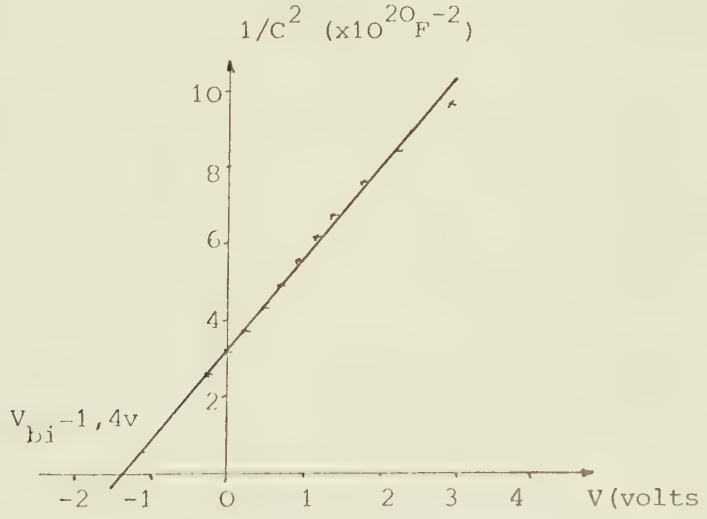


Figure IV.4 - Caractéristique $1/C^2 = f(V)$ d'une jonction Au-ZnSe
Mesure faite à 100 kHz.

La pente de cette courbe permet d'évaluer $N_D^+ - N_A^-$ à 3.10^{15} cm^{-3}. Or les mesures de Hall effectuées sur ce même type d'échantillon (diffusé Al sous pression saturante de zinc à 1075°C donnent une concentration de porteurs égale à $4,5.10^{17}$ cm^{-3} (§ III.3.1, éch. B). On peut essayer d'expliquer qualitativement cette différence en adaptant le modèle de Hesse[51]. Si on suppose que le niveau accepteur profond dû aux complexes (V_{Zn} - Al_{Zn}) a une constante de temps d'ionisation importante (10^{-5} s par exemple), cela entraînerait une augmentation de l'épaisseur de la zone désertée, une diminution de la capacité différentielle et ainsi une diminution de la valeur attribuée à $N_D^+ - N_A^-$. L'écart entre la valeur mesurée en effet Hall et par mesure capacitive dépend alors de la concentration de complexes.

Par ailleurs, on a pu vérifier l'absence d'électroluminescence en régime direct. En régime d'avalanche, la luminescence obtenue est rouge-orange et correspond à un spectre très large (fig. IV.5). En fait, ce type de spectre est limité du côté des basses énergies par la réponse de la photocathode utilisée pour la détection. Ce type de spectre est à comparer avec ceux de la figure III.5.c et III.6.c, obtenus sur le même type de matériau (diffusion Al à 1075°C sous 3 at. de zinc) : en particulier on n'y distingue pas de contribution haute énergie.

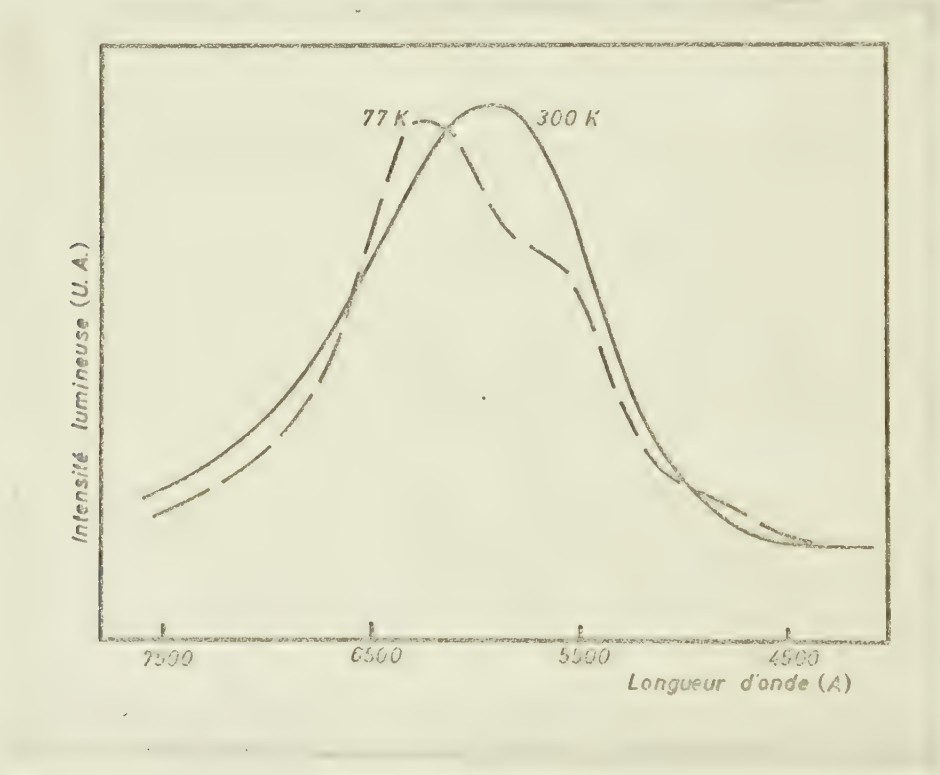


Figure IV.5 - Electroluminescence d'une diode Schottky Au-ZnSe polarisée en inverse (I = 10 mA, V = 15 v).

En fait, en régime d'avalanche, l'énergie des porteurs créés est très supérieure à la bande interdite du matériau (4 à 5 fois pour une polarisation inverse de 15 volts). Les mécanismes de désexcitation sont alors très différents de ceux obtenus par excitation optique (énergie des photons à 3250 Å : 3,8 eV) et donnent des spectres très étendus en longueur d'onde.

Les spectres de la figure IV.5 ressemblent à ceux obtenus par Allen[52] avec des jonctions Schottky polarisées en inverse et utilisant du ZnSe dopé au manganèse.

En conclusion, on peut dire que les jonctions métal-semiconducteur de type Schottky ne permettent d'obtenir d'électroluminescence qu'en polarisation inverse. Dans ce cas, les mécanismes d'excitation sont plus complexes que ceux existant en photoluminescence ; il en résulte une bande d'émission large à énergie bien plus faible que celle de la bande interdite. Nous n'avons jamais obtenu, dans ces conditions, d'électroluminescence en bord de bande, et il apparaît illusoire d'obtenir en polarisation inverse une émission bleue pure.

IV.2 - STRUCTURE METAL-ISOLANT-SEMICONDUCTEUR

Les structures de ce type (Métal-Oxyde-Semiconducteur) produites industriellement sont employées essentiellement pour les transistors à effet de champ (FET) et les structures à transfert de charge (CCD). Dans les deux cas, la couche d'isolant est une couche épaisse (de l'ordre de 1000 Å). Les structures m-i-s qui nous intéressent comportent une couche mince d'isolant (de 20 à 300 Å) où le phénomène dominant est l'injection de porteurs minoritaires d'un métal dans un semiconducteur par effet tunnel à travers l'isolant.

Plusieurs auteurs[53-59] ont considéré le système $Si-SiO_2$ tant du point de vue théorique que du point de vue pratique. La technologie du silicium étant bien connue, les épaisseurs d'oxydes sont bien contrôlées (10 à 50 Å) avec une précision supérieure à 1 Å. Toutefois ces études ont été faites pour préciser les densités d'états de surface et les processus de conduction. Il n'est pas question de recombinaison radiative dans ces études.

Certains auteurs ont envisagés des structures m-i-s à partir de composés II-VI : ZnO[60-61], ZnTe[62-64], CdS[65-68], ZnSe[69-75].

Si sur ZnO les diodes fonctionnent en régime d'avalanche (30 V - 6 mA), il n'en est pas de même pour les autres composés. La couche isolante n'est pas toujours contrôlée (oxydation superficielle pour ZnSe et CdS).

Les isolants envisagés sont l'alumine (Al_2O_3), les oxydes de silicium (SiO_x, SiO_2) le collodion, ou encore une couche du semiconducteur compensée par implantation de phosphore pour ZnSe et par diffusion d'aluminium pour ZnTe. L'électroluminescence observée fait apparaître des recombinaisons. d'énergie voisine de celle de la bande interdite et du type donneur-accepteur. Ceci tend à prouver que les mécanismes d'injection sont similaires à ceux obtenus en photoluminescence c'est-à-dire que les porteurs hors d'équilibre créés ont une énergie voisine de celle de la bande interdite du matériau et que par conséquent, la luminescence observée n'est pas due à des phénomènes d'ionisation par choc.

Des études sur l'optimisation de la couche d'isolant ont été abordées sur des matériaux mieux connus : GaP[76], GaAs[77]. On peut aussi relever comme direction d'étude intéressante, pour le dépôt de couches isolantes très minces, la pulvérisation simultanée de métal et d'isolant[78].

Au départ, la présence d'une couche isolante a été supposée par Ficher et al[79] pour expliquer l'électroluminescence en régime direct de certaines diodes obtenues par un dépôt métallique sur un semiconducteur. Les études théoriques ont été poursuivies sur le silicium où les couches de SiO_2 sont facilement contrôlables, l'accord entre théorie et résultats expérimentaux est d'ailleurs très bon[55]. Par contre, dans le domaine des composés II-VI, les résultats obtenus sont plus sommaires et demandent confirmation.

IV.2.1 - Description

IV.2.1.1 - Caractéristique I-V

Une structure m-i-s comporte comme son nom l'indique un isolant entre le métal et le semiconducteur d'une jonction Schottky classique. Le rôle de cet isolant dans un dispositif utilisant ZnSe et destiné à l'électroluminescence, est de bloquer la conduction classique, passage d'électrons dû à un champ électrique, tout en permettant l'injection de trous par effet tunnel. Une telle couche d'isolant va donc supporter entièrement le champ électrique dû à la différence de potentiel appliquée au dispositif, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de limitation dans les positions respectives des niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur. On peut alors envisager de polariser le métal positivement jusqu'à amener le niveau de Fermi du métal à la hauteur de la bande de valence du semiconducteur.

Si on suppose un courant tunnel de la forme : $J \alpha \exp\left(-\frac{\delta\, m^{*1/2} E^{3/2}}{h\, V}\right)$ [80]

avec δ épaisseur de la barrière

m^* masse effective des porteurs traversant l'isolant

E hauteur de la barrière (en eV)

V tension appliquée,

il faut que le produit $\delta\, m^{*1/2} E^{3/2}$ soit plus petit pour les trous que pour les électrons afin de permettre l'injection de porteurs minoritaires (trous) dans le semiconducteur sans qu'il y ait passage d'électrons du semiconducteur dans le métal.

L'épaisseur de la barrière δ, à cause de la courbure des "bandes" de l'isolant due à la tension appliquée, n'est pas la même pour les électrons et les trous.

La hauteur de barrière, E, dépend des propriétés du contact semiconducteur-isolant et n'est pas non plus identique pour les deux types de porteurs. De plus, la transmission et le rendement d'injection d'une telle structure sont encore modifiés par les processus de conduction et de piégeage pouvant prendre place dans la couche isolante.

Etant donné le manque de contrôle (nature, épaisseur...), des couches isolantes intervenant dans les structures présentées par la suite, nous n'avons pas fait d'étude expérimentale des caractéristiques directes de ces diodes.

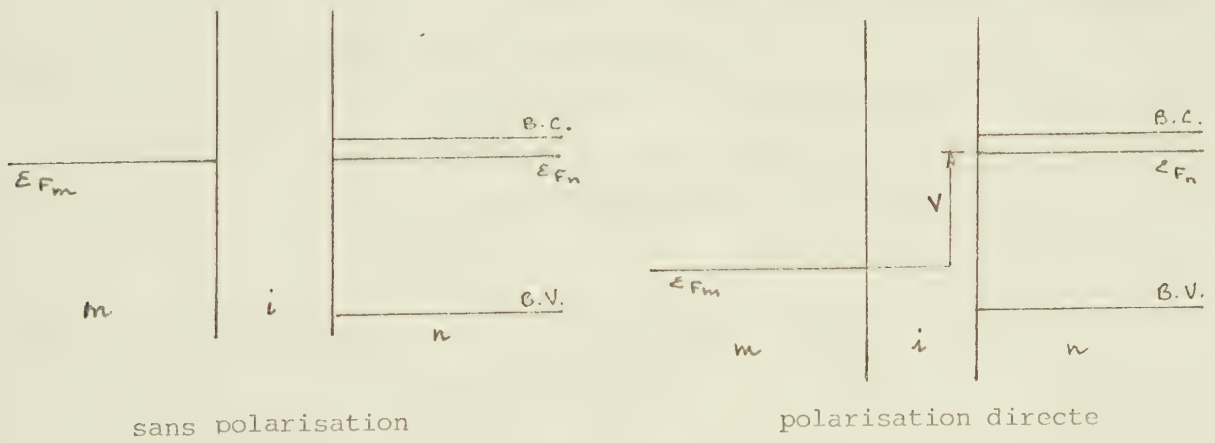


Figure IV.6 - Structure métal-isolant semiconducteur
Modèle très simplifié.

IV.2.1.2 - Caractéristique C-V

S'il est assez difficile d'élaborer un modèle de conduction pour une structure m-i-s, il est par contre plus aisé d'étudier la capacité différentielle de cette structure polarisée en inverse. Un des modèles proposé par Cowley[81] considère une couche isolante parfaite, c'est-à-dire ne contenant aucune charge et ne faisant pas intervenir d'état d'interface. Si cette dernière hypothèse ne peut convenir au matériau étudié dans cet article (GaP), ce n'est pas forcément le cas pour ZnSe. En effet, les mesures de hauteur de barrière, métal-ZnSe clivé, de Swank[82] viennent supporter l'hypothèse[83] où les états de surface dans les composés II-VI se situeraient près des bandes de valence et de conduction et n'influeraient donc pas sur la position du niveau de Fermi. On peut montrer alors que la hauteur de barrière métal-semiconducteur est proportionnelle au travail de sortie du métal[8]. Dans les composés III-V ainsi que dans Ge et Si, c'est généralement une hypothèse différente qui est faite : le niveau de Fermi étant fixé dans la bande interdite par les états d'interface. La hauteur de barrière métal-semiconducteur ne dépend alors pratiquement plus du métal et a pour valeur les 2/3 de la largeur de la bande interdite.

Le modèle de Cowley (fig. IV.7) suppose la présence d'une zone désertée dans le semiconducteur au voisinage de l'interface avec l'isolant. Cette zone désertée possède une charge d'espace Q_{sc} qui se trouve équilibrée par une charge opposée sur la surface métallique. L'isolant supposé d'épaisseur constante, se comporte donc comme le diélectrique d'un condensateur de capacité γ ; il existe donc entre le métal et le semiconducteur une différence de potentiel, notée Δ_o en l'absence de polarisation, égale à $\frac{Q_{sc}}{\gamma}$. La profondeur de la zone désertée va être modifiée par rapport à celle d'une simple jonction métal-semiconducteur. On peut alors écrire :

capacité différentielle par unité de surface :

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{S}\frac{\partial Q_{SC}}{\partial V} = \frac{1}{S}\sqrt{\frac{e\,\varepsilon_s\,N_D}{2\,(V+V_1/4+\psi_{ms})}}$$

avec

$$V_1 = \left(\frac{\delta}{\varepsilon_i}\right)^2 2\,e\,\varepsilon_s\,N_D$$

ψ_{ms} équivalent du potentiel de diffusion d'une jonction Schottky

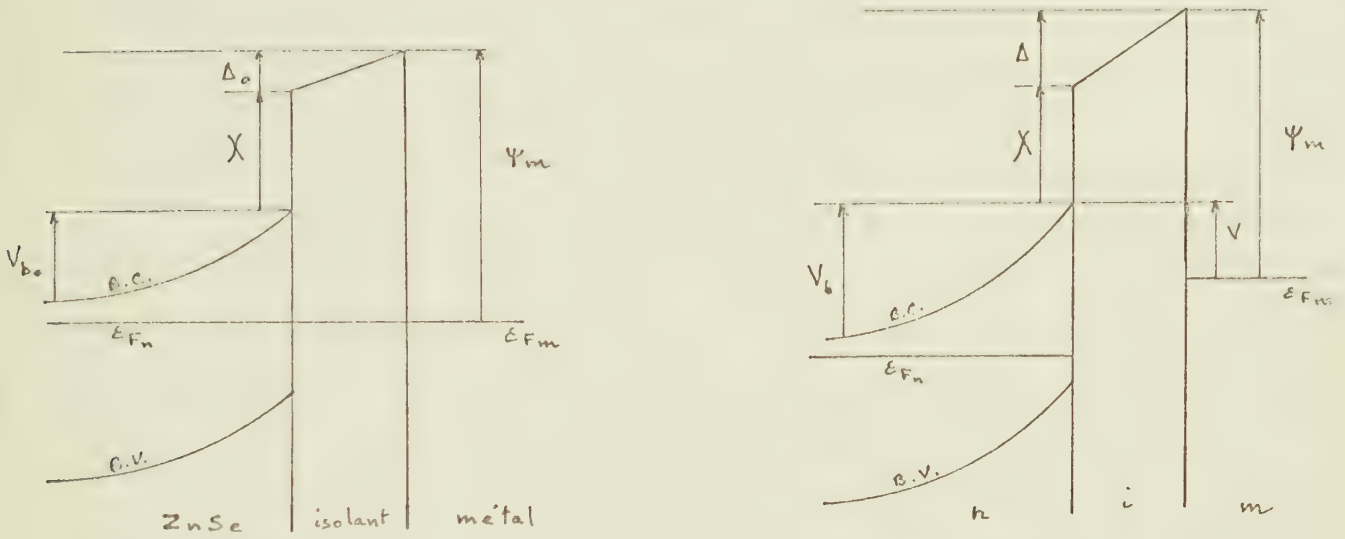
ε_s permittivité du semiconducteur

ε_i permittivité de l'isolant

δ épaisseur de l'isolant

e charge de l'électron

S surface du dispositif considéré



(a) sans polarisation

(b) polarisée en inverse

Figure IV.7 - Jonction m-i-s d'après Cowley [81]

Δ tension aux bornes de l'isolant

V_b potentiel de diffusion des électrons du semiconducteur

ψ_m travail de sortie du métal

χ affinité électronique du semiconducteur

V tension de polarisation (compté positivement en inverse)

Δ_o valeur de Δ en l'absence de polarisation

V_{bo} potentiel de diffusion correspondant

ce qui permet de calculer l'épaisseur de l'isolant :

$$\delta = \varepsilon_i S \sqrt{\frac{V_1}{4} \frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV}}$$

V_1 est obtenu en prolongeant la courbe $\frac{1}{C^2} = f(V)$, on obtient sur l'axe des tensions une valeur $V_{int} = V_1/4 + \psi_{ms}$, la valeur ψ_{ms} étant soit calculée à partir de l'énergie ε_d du niveau donneur, de l'affinité électronique du semiconducteur

et du travail de sortie ψ_m du métal ($\psi_{ms} = \psi_m - \chi - \varepsilon_d$), soit mesurée sur un dispositif métal-semiconducteur.

On a en effet pour une jonction métal-semiconducteur (cf. § I.2.2)

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{S}\sqrt{\frac{e\,\varepsilon_s\,N_D^+}{2(V + \psi_{ms})}}$$ ce qui permet de déterminer ψ_{ms}.

IV.2.2 - Etude expérimentale d'une structure électroluminescente

La diode décrite dans cette partie a été obtenue à partir de matériau diffusé gallium à 600°C pendant 24 heures et recuit à 600°C pendant 70 heures en présence de zinc. Bien que correspondant au même traitement dans les spectres III.10.d et IV.9.a, la contribution de la luminescence à 5500 Å n'est pas la même dans les deux cas. La couche isolante n'a pas été obtenue intentionnellement.

IV.2.2.1 - Mesures électriques (fig. IV.8)

La caractéristique I-V en direct permet de mesurer un coefficient n valant 4,5. On peut remarquer le changement de pente pour une tension supérieure à 1,5 V. Ce dernier peut être attribué à l'échauffement de la diode ou peut-être à l'établissement d'un régime de conduction différent.

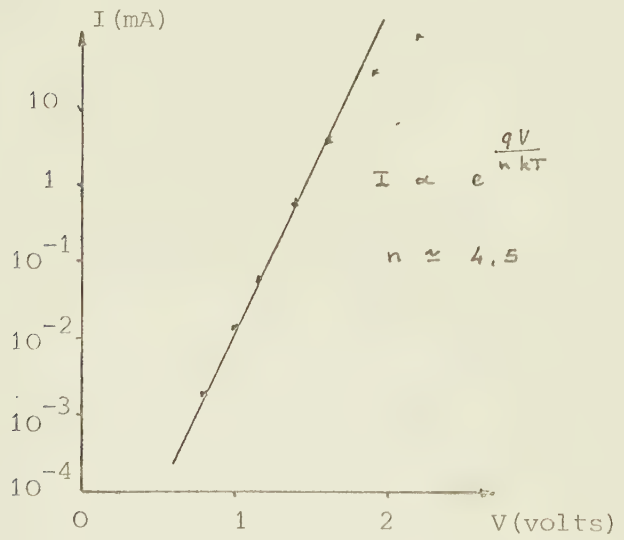


Figure IV.8.a - Caractéristique I-V d'une jonction m-i-s en polarisation directe

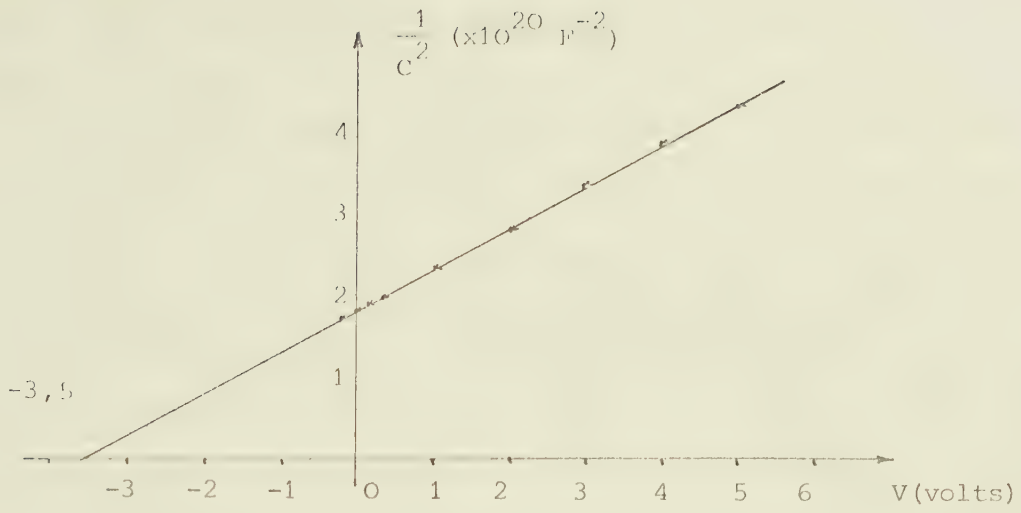


Figure IV.8.b - Caractéristique $1/C^2 = f(V)$ de la même jonction
Mesure à 100 kHz.

La courbe $\frac{1}{C^2} = f(V)$ permet de préciser, en appliquant le traitement précédent, l'épaisseur de la couche isolante. On peut mesurer $V_{int} = 3,5$ V en comparant à la valeur obtenue sur une jonction Schottky $V_{bi} = 1,4$ V, on en déduit $(V_1)/4$ $V_{1/4} = V_{int} - V_{bi} = 2,1$ V. Ce qui donne, en prenant une surface S = 0,5 mm^2, une épaisseur de la forme $\delta(\text{Å}) = 425\ \varepsilon_{ir}$, où ε_{ir} est la permittivité relative de l'isolant. Cette valeur est trop importante pour assurer un effet tunnel.

En fait, cette valeur, obtenue à partir de mesures capacitives, correspond à une moyenne ; la couche isolante, probablement d'oxyde de zinc, n'a pas une épaisseur uniforme et peut très bien atteindre par endroit 40 à 50 Å, valeur suffisante pour assurer une conduction par effet tunnel.

D'autre part, l'étude des caractéristiques $1/C^2 = f(V)$ en fonction de la fréquence montre qu'il faut considérer cette mesure avec précaution. En effet, pour trois valeurs de la fréquence, on obtient le tableau suivant :

ω	125 Hz		1,25 kHz		125 kHz
	A	B	A	B	
δ/ε_{ir}	270 Å	256 Å	450 Å	456 Å	425 Å
$\lvert N_D^+ - N_A^- \rvert$ (cm^{-3})	$2,5.10^{16}$	$2,0.10^{16}$	$2,0.10^{16}$	$1,8.10^{16}$	$1,2.10^{16}$

On peut remarquer qu'à basse fréquence la mesure de l'épaisseur donne un résultat plus faible qu'à haute fréquence. Il faudrait envisager un modèle faisant intervenir des niveaux pièges dans l'isolant. Par ailleurs, le sens de variation de la tension a une importance : les valeurs des colonnes A correspondent à des mesures faites lorsque la tension de polarisation inverse augmente alors que la colonne B correspond à des valeurs décroissantes de cette tension. Les variations de $N_D^+ - N_A^-$ observées peuvent avoir deux origines :

- soit une hystérésis due à des pièges dans l'isolant et dont la constante de temps serait de l'ordre de 10^2 s,
- soit la désionisation d'un centre profond du semiconducteur après avoir polarisé la structure en régime direct.

Ces hypothèses demanderaient à être vérifiées sur des structures obtenues de manière plus reproductibles en contrôlant la nature et la qualité des couches isolantes de la structure m-i-s.

IV.2.2.2 - Caractérisation optique

Il est très intéressant de comparer les spectres de photoluminescence et d'électroluminescence du matériau (fig. IV.9).

L'échantillon étant dans l'azote liquide, l'électroluminescence vue à l'oeil est verte. Le spectre haute énergie est décalé par rapport à celui de photoluminescence. On peut mettre ce décalage sur le compte de l'échauffement de la diode. L'accord entre les deux spectres est toutefois très bon et permet d'affirmer la similarité des mécanismes de recombinaison dans les deux cas, donc l'injection par l'intermédiaire d'une structure m-i-s de trous minoritaires dans ZnSe.

Une autre structure du type m-i-s a été réalisée sur du ZnSe diffusé gallium à 600°C et recuit à 600°C en présence de zinc. Les spectres de la figures IV.10 montrent une électroluminescence bleue (4685 Å) à l'ambiante accompagnée d'une bosse à 6330 Å due à la luminescence self-activée. A la température de l'azote liquide, les contributions basse énergie disparaissent, on obtient alors deux pics dus à l'exciton libre (2.760 eV) et aux recombinaisons bande de conduction-niveau accepteur. On peut estimer le rendement quantique externe de cette diode à 10^{-6} à 300 K.

En conclusion, on peut rappeler une remarque qui a été faite au cours de l'introduction. Si à la température de l'azote liquide, l'échantillon apparaît bleu, ce n'est plus le cas à 300 K. La luminescence bleue émise correspond, à 77 K, à des transitions bande de conduction-niveau accepteur, alors qu'à 300 K, il s'agit de transitions intrinsèques. Ces dernières sont donc très réabsorbées par le matériau. On ne voit alors sous le contact or que des points bleus mélangés à la luminescence self-activée non réabsorbée dans l'échantillon. Un point essentiel dans la mise au point d'un dispositif bleu à base de ZnSe est l'étude de contacts transparents permettant d'observer la luminescence à travers le contact et de s'affranchir des problèmes d'extraction de la lumière.

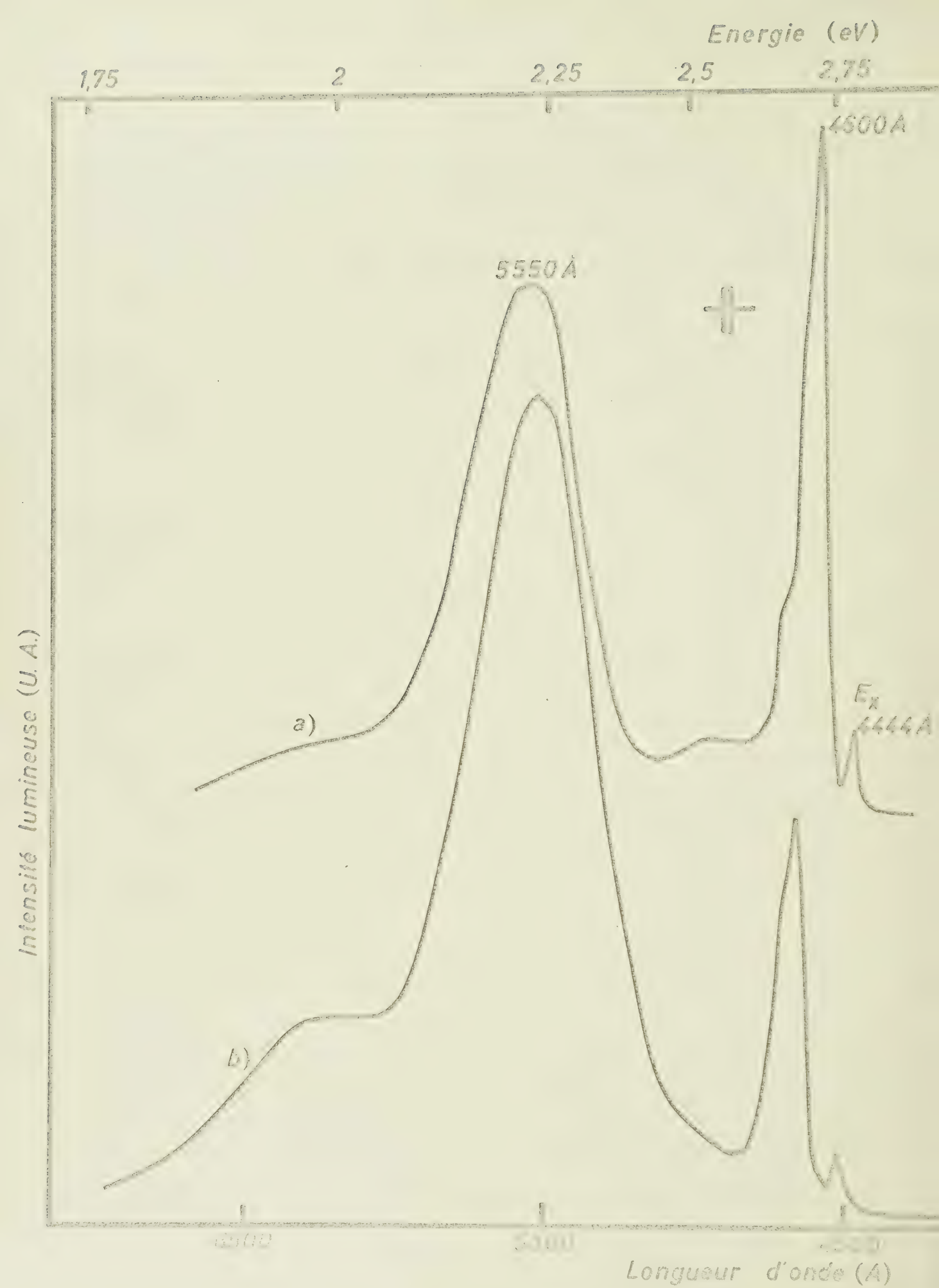


Figure IV.9 - a) spectre de photoluminescence à l'ambiante de ZnSe diffusé gallium et recuit

T = 77 °K

b) spectre d'électroluminescence du même matériau (régime direct, I = 30 mA)

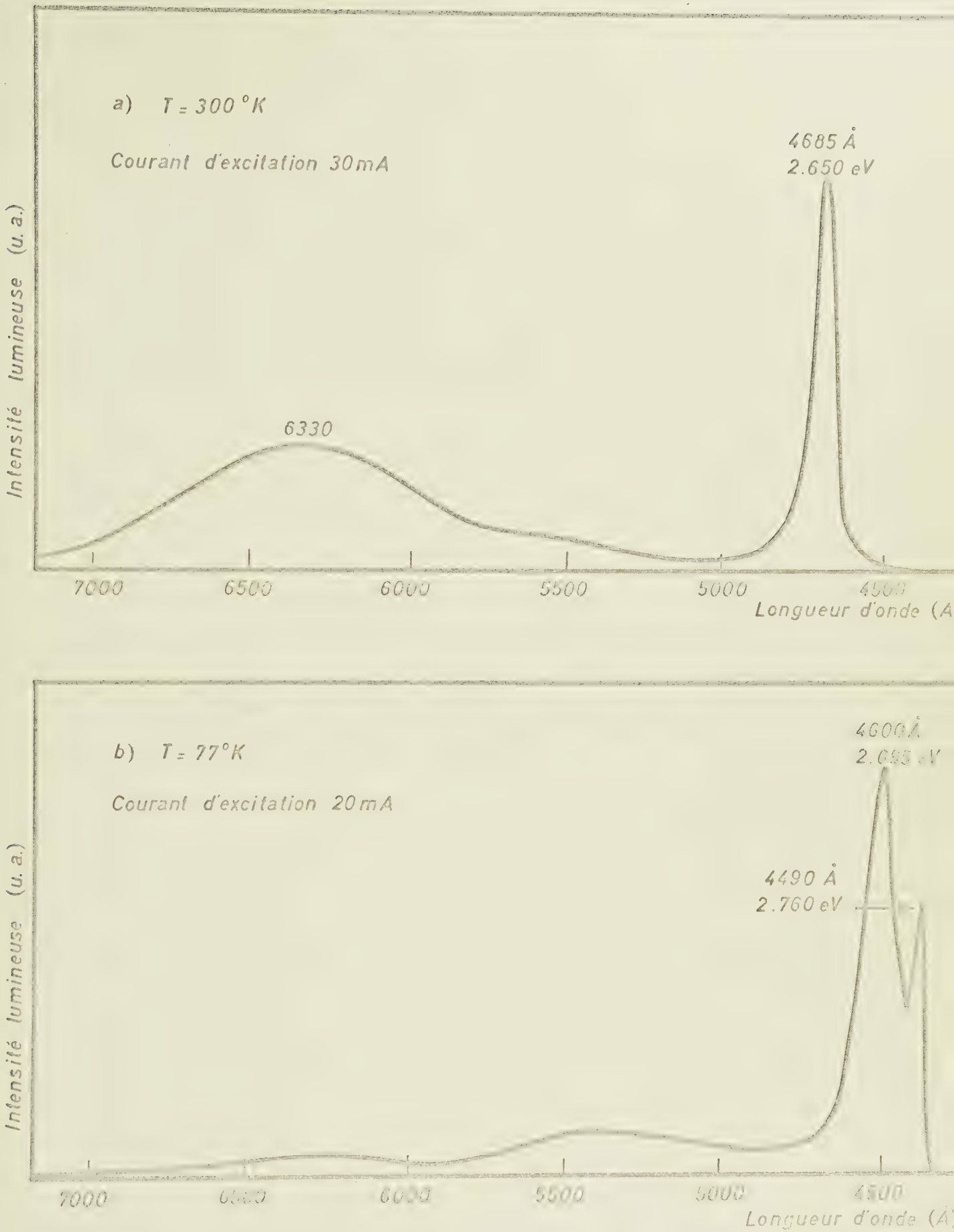


Figure IV.10 - Spectres à 300 K et 77 K d'une diode bleue en régime direct

C O N C L U S I O N

Pour terminer ce travail, on peut reprendre les problèmes présentés lors de l'introduction et préciser, à la lumière des études qui ont été développées, l'attitude à adopter vis-à-vis du projet initial qui consistait à mettre au point un dispositif électroluminescent bleu.

Les problèmes liés à la cristallogenèse, s'ils semblent résolus au niveau de la croissance d'un matériau massif pur, ne permettent pas actuellement d'obtenir des monocristaux de taille suffisante pour compléter la caractérisation électrique du matériau.

D'autre part, le dopage du ZnSe obtenu actuellement par diffusion liquide-solide à basse température (600°C) demande une mise au point importante pour assurer des résultats utilisables et reproductibles.

L'étude de méthodes de cristallogenèse différentes comme par exemple l'épitaxie en phase gazeuse ou l'épitaxie par jets moléculaires, peut éventuellement permettre de se libérer des contraintes imposées par le mode de croissance actuel.

Il ne faut toutefois pas négliger les progrès que nous a permis de faire le matériau actuel dans la définition des conditions de dopage pour obtenir des transitions en bord de bande, dans la définition des conditions d'injection pour obtenir un mécanisme d'excitation ayant les mêmes effets en électroluminescence que celui obtenu en photoluminescence. Si l'ensemble des mesures disponibles actuellement est encore assez restreint, on peut affirmer la faisabilité d'un dispositif électroluminescent bleu à température ambiante à base de ZnSe. Il ne faut pas se cacher les difficultés qu'il reste à surmonter tant du point de vue théorique que du point de vue pratique. On peut citer par exemple, l'identification du mécanisme de conduction dans la couche isolante d'une structure mis, son évolution au cours du temps, l'évaluation du rendement maximum atteignable avec ce type de dispositif, le dépôt de couches isolantes d'épaisseur contrôlée et faible (100 Å environ), la mise au point de contacts ohmiques sur ZnSe, et transparents sur la couche isolante.

Il reste encore un travail considérable à faire pour passer d'une structure montée en laboratoire émettant de la lumière bleue en quelques points sous un contact, à un dispositif prêt à passer au stade du développement industriel.

B I B L I O G R A P H I E

1 R.J. ROBINSON, Zoltan K. KUN, Applied Physics Letters 27, 74 (1975).

2 J.C. BOULEY, P. BLANCONNIER, A. HERMAN, G. JACOTTIN, Ph. GED, J.P. NOBLANC, European Solid State Device Conference, Nottingham (1974) (non publié).

3 A. HERMAN, Mémoire CNAM (1974).

4 J.C. BOULEY, P. BLANCONNIER, A. HERMAN, Ph. GED, J.P. NOBLANC, Journal of Applied Physics, 46, 3549 (1975).

5 VAN DER PAUW, Philips Research Report 13, 1 (1958).

6 R.L. PETRITZ, Physical Review 110, 1254 (1958).

7 S.M. SZE, Physics of Semiconductor Devices p 371, Wiley International Edition.

8 C.A. MEAD, W.G. SPITZER, Physical Review, A713, 134 (1964).

9 S.G. LETZTER, Application note AN-110 de Princeton Applied Research.

10 R.G. KAUFMAN, P. DOWBOR, Journal of Applied Physics 45, 4487 (1974).

11 Physics and Chemistry of II-VI Compounds, p 85, 88, 95, North Holland Publishing Company (1967).

12 L.C. GREEN, D.C. REYNOLDS, S.J. CZYZAK, W.M. BAKER, Journal of Chemical Physics 29, 1375 (1958).

13 W.W. PIPER, S.J. POLICH, Journal of Applied Physics 32, 1278 (1961).

14 P. BLANCONNIER, P. HENOC, Journal of Crystal Growth, 17, 218 (1972).

15 A.S. PASHINKIN, G.N. TISHCHENKO, I.V. KORNEEVA, R.H. RYZHENKO, Kristallografiya 5, 261 (1960).

16 G.E. HITE, D.T.F. MARPLE, M. AVEN, B. SEGAL, Physical Review, B-156, 850 (1967).

17 P.J. DEAN, J.L. MERZ, Physical Review, B-178, 4959 (1970).

18 Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Chap 8, North Holland Publishing Company (1967).

19 J.L. MERZ, H. KUKIMOTO, K. NASSAU, J.W. SHIEVER, Physical Review, B6, 545 (1972)

20 D.T.F. MARPLE, Journal of Applied Physics, 35, 1879 (1964).

21 PHIL WON YU, Y.S. PARK, Applied Physics Letters 22, 345 (1975).

22 S. IIDA, Journal of the Physical Society of Japan 25, 177 (1968).

23 P.K. CHATTERJEE, A.J. ROSA, B.G. STREETMAN, Journal of Luminescence 8, 176 (1973

24 M. AVEN, H.H. WOODBURY, Applied Physics Letters 1, 53 (1962).

25 Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Chapter 4, North Holland Publishing Company (1967).

26 Handbook of Chemistry and Physics, 37th Edition, Chemical Rubber Publishing Company.

27 G. MANDEL, Physical Review, A-134, 1073 (1964).

28 R.S. TITLE, G. MANDEL, F.F. MOREHEAD, Physical Review, A-136, 300 (1964).

29 G. MANDEL, F.F. FOREHEAD, P.R. WAGNER, Physical Review, A-136, 826 (1964).

30 F.F. MOREHEAD, G. MANDEL, Physical Review, A-137, 924 (1965).

31 D. CURIE, J.S. PRENER, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, p. 435.

32 J.S. BLACKMORE, Semiconductors Statistics, p 106, Pergamon Press (1962).

33 G. JONES, J. WOODS, Journal of luminescence, 9, 389 (1974).

34 S. TEITLER, R.F. WALLIS, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 16, 71 (1960).

35 Phase Diagrams, vol III, p 63, Edition A.M. ALPER.

36 J.S. PRENER, D.J. WEIL, Journal of the Electrochemical Society, 106, 409 (1959)

37 M. AVEN, Journal of Applied Physics, 42, 1204 (1971).

38 J. SEMO, Thèse de 3e Cycle (1975).

39 H.H. WOODBURY, Physical Review, B9, 5188 (1974).

40 E.W. WILLIAMS, Physical Review, 168, 922 (1968).

41 J.J. HOPFIELD, D.G. THOMAS, R.T. LYNCH, Physical Review Letters 17, 312 (1966).

42 B. SERMAGE, Communication personnelle.

43 P.J. DEAN, J.L. MERZ, Physical Review, 178, 1310 (1969).

44 J.L. MERZ, H. KUKIMOTO, K. NASSAU, J.W. SCHIEVER, Physical Review B, 6, 545 (19

45 K. NOJIMA, S. IBUKI, Japaneese Journal of Applied Physics 5, 253 (1966).

46 Y.Z. PARK, C.H. CHUNG, Applied Physics Letters 18, 99 (1971).

47 Y.Z. PARK, B.K. SHIN, Journal of Applied Physics 45, 1444 (1974).

48 S. FUJITA, S. ARAI, F. MORIAI, T. SAKAGUCHI, Japaneese Journal of Applied Physics 12, 1094 (1973).

49 S. IBUKI, H. KOMIYA, A. MITSUIHI, A. MANABLE, H. YOSHINAGA, in II-VI Semiconducting Compounds, Edited by D.G. THOMAS (Benjamin New York) 1140 (1970).

50 S.M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, p 369, 398, Wiley Int. Ed.

51 K. HESSE, H. STRACK, Solid State Electronics 15, 767 (1972).

52 J.W. ALLEN, A.W. LIVINGSTONE, K. TURVEY, Solid State Electronics 15, 1363 (19

53 R.A. CLARKE, J. SHEWCHUN, Solid-State Electronics 14, 957 (1971).

54 M.A. GREEN, J.SHEWCHUN, Solid-State Electronics, 17, 349 (1974).

55 M.A. GREEN, F.D. KING, J. SHEWCHUN, Solid-State Electronics, 17, 551 (1974).

56 J. SHEWCHUN, M.A. GREEN, F.D. KING, Solide-State Electronics, 17, 563 (1974).

57 W.E. DAHLKE, S.M. SZE, Solid - State Electronics, 10, 865 (1967).

58 S. KAR, W.E. DAHLKE, Solid-State Electronics, 15, 869 (1972).

59 H.C. CARD, E.H. RHODERICK, Solid-State Electronics, 15, 993 (1972).

60 B.W. THOMAS, D. WALSH, Electronics Letters, 9, 363 (1973).

61 T. MINAMI, M. TANIGAWA, M. YAMANISHI, T. KAWAMURA, Japan Journal of Applied Physics, 13, 1475 (1974).

62 P.C. EASTMAN, R.R. HAERING, P.A. BARNES, Solid-State Electronics, 7, 879 (1964).

63 J.P. DONNELLY, A.G. FOYT, W.T. LINDLEY, G.W. ISELER, 13, 755 (1970).

64 J. GU, K. TONOMURA, N. YOSHIKAWA, T. SAKAGUCHI, Journal of Applied Physics, 44, 4692 (1973).

65 R.C. JAKLEVIC, D.K. DONALD, J. LAMBE, W.C. VASSEL, Applied Physics Letters 2, 7, (1962).

66 J.H. YEE, G.A. CONDAS, Solid-State Electronics, 11, 419 (1967).

67 D.J. WHEELER, D. HANEMAN, Solid-State Electronics, 16, 875 (1973).

68 G.S. PEKAR, N.B. LUK'YANCHIKOVA, HOANG MIN SHIN, M.K. SKEINKMAN, JETP Letters 19, 272 (1974).

69 M. AVEN, D.A. CUSANO, Journal of Applied Physics, 35, 606 (1964).

70 A.W. LIVINGSTONE, J.W. ALLEN, Applied Physics Letters 20, 207 (1972).

71 A.W. LIVINGSTONE, K. TURVEY, J.W. ALLEN, Solid-State Electronics, 16, 351 (1973).

72 M.D. RYALL, J.W. ALLEN, Journal of Physic and Chemistry of Solids, 34, 2137 (1973).

73 H. WATANABE, T. CHIKAMURA, M. WADA, 13, 357, (1974).

74 R. MACH, H. TREPTOW, W. LUDWIG, Physica Status Solidi (a), 25, 567 (1974).

75 M.E. OZSAN, J. WOODS, Solid-State Electronics, 18, 519, (1975).

76 H.C. CARD, B.C. SMITH, Journal of Applied Physics, 42, 5863 (1971).

77 J. NISHISAWA, M. KIMURA, Journal of Applied Physics, 44, 4683 (1973).

78 C.R. WRONSKI, B. ABELES, R.E. DANIEL, Y. ARIE, Journal of Applied Physics, 45, 295 (1974).

79 A.G. FICHER, J.N. CARIDES, J. DRESNER, Solid State Communications, 2, 157 (1964)

80 Physics and Chemistry of II-VI Compounds, p 618, North Holland Publishing Comp.

81 A.M. COWLEY, Journal of Applied Physics 37, 3024 (1966).

82 R.K. SWANK, Physical Review 153, 844 (1966).

83 S.M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, p 376, Wiley International Edition.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

UNIVERSITÉ
PIERRE ET MARIE CURIE

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . . . .

THESE DE : . . DOCTEUR- INGENIEUR. . . . . .

NOM : . Monsieur. GED . . . . . .

Prénoms : . . Philippe . Marie . . . . . .

né le 27 Novembre 1950 à . . . Neuilly /Seine . . . . . Dépt : . . .

1ère THESE : . "Contribution à l'étude du séléniure de zinc pour électroluminescence."

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRESIDENT.M.BALKANSKI . . . . . .

EXAMINATEURS.MM.BOK
PFISTER
VOOS

Vu et Approuvé

PARIS, le 3 Février 1976 .

Le Président

de l'Université de PARIS VI

UNIVERSITÉ PIERRE et MARIE CURIE PARIS 6